HAL
open science

Impact des propriétés des gaz d'échappement recyclés sur l'initiation et le déroulement de la combustion : caractérisation paramétrique de la réactivité de l'EGR

Aurélie Piperel

To cite this version:

Aurélie Piperel. Impact des propriétés des gaz d'échappement recyclés sur l'initiation et le déroulement de la combustion : caractérisation paramétrique de la réactivité de l'EGR. Energie électrique. Université d'Orléans, 2008. Français. NNT : . tel-00363414

HAL Id: tel-00363414

https://theses.hal.science/tel-00363414

Submitted on 23 Feb 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ D'ORLÉANS

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES ET TECHNOLOGIES

LABORATOIRE ICARE

THÈSE présentée par :

Aurélie PIPEREL

soutenue prévue le : **18 novembre 2008**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Energétique, transferts thermiques et combustion

Impact des propriétés des gaz d'échappement recyclés sur l'initiation et le déroulement de la combustion : caractérisation paramétrique de la réactivité de l'EGR

THÈSE dirigée par :

M. Philippe DAGAUT	Directeur de recherche, CNRS d'Orléans
M. Xavier MONTAGNE	Directeur scientifique adjoint, IFP

RAPPORTEURS :

M. Philippe GUIBERT	Professeur, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)
M. Daniel PUECHBERTY	Professeur, INSA de Rouen

JURY :

Mme Christine ROUSELLE	Professeur, Université d'Orléans (Présidente du jury)
M. Philippe GUIBERT	Professeur, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI)
M. Daniel PUECHBERTY	Professeur, INSA de Rouen
Mme Frédérique BATTIN-LECLERC	Directeur de recherche, CNRS de Nancy
M. Philippe DAGAUT	Directeur de recherche, CNRS d'Orléans
M. Xavier MONTAGNE	Directeur scientifique adjoint, IFP

A ma mère, ma grand-mère, et mon petit frère,
A Matthieu,

Je vous dédie ce travail.

Chaque progrès donne un nouvel espoir, suspendu à la solution d'une nouvelle difficulté. Le dossier n'est jamais clos.
C. Lévi-Strauss

Aucune multitude d'expériences ne pourra jamais prouver que j'ai raison, mais une seule expérience, à n'importe quel moment, pourra prouver que j'ai tort.
Einstein

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au sein de la division Techniques d'Applications Énergétiques (TAE) de l'IFP dirigée par Monsieur Monnier puis tout récemment par Monsieur Henriot, ainsi qu'à l'Institut de Combustion Aérothermique, Réactivités et Environnement (ICARE – CNRS) d'Orléans dirigé par Monsieur Gökalp. Je les remercie pour m'avoir accueillie au sein de leur équipe.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Monsieur Philippe Dagaut, Directeur de recherche au CNRS d'Orléans, qui a dirigé cette thèse, pour son soutien et sa confiance qu'il m'a manifesté tout au long de ces trois années, ainsi que pour tout ce qu'il m'a appris aux travers de nos nombreux échanges scientifiques ou non.

Je remercie Monsieur Xavier Montagne, pour avoir initié ce projet, mais également pour m'avoir encadrée et soutenue pendant ces trois années malgré son poste de directeur adjoint de la Direction Scientifique de l'IFP.

Je remercie aussi chaleureusement Monsieur Nicolas Jeuland, actuel chef du département "Carburants, Lubrifiants, et Émissions" de l'IFP, pour nos nombreuses discussions et pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail.

J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Philippe Guibert et Monsieur Daniel Puechberty qui ont accepté de rapporter ce travail. Mes remerciements s'adressent également à Mme Frédérique Battin-Leclerc et à Mme Christine Mounaïm, qui ont accepté de faire partie du jury en tant qu'examinatrices, en espérant que nos échanges ne s'arrêteront pas là.

Un grand merci pour les personnes du département "Carburants, Lubrifiants, et Emissions" actuels et anciens pour leur assistance, leurs conseils et leur soutien : Bertrand, Anne, Ludivine, Jean, Christiane, Sylvie, Laurent, Alessandra, Michel, et tout particulièrement à Laurie, Pascal et Dorothée pour leur aide sans faille et leur convivialité.

Je remercie les quatre techniciens qui ont participé à mes essais moteur sans qui aucun résultat n'aurait pu voir le jour : Guillaume, David, Christophe, et Herman.

Je tiens à remercier toutes les personnes de Claude Bonnier pour l'atmosphère chaleureuse et amicale qu'ils instillent : Philippe, Jean-François, Sébastien, Pascal Hayrault, Olivier Pajot, Milo, et Pascal Gréau; ainsi que les personnes des Lys pour leur bonne humeur au cours des repas : Jean-Baptiste, Jörg, Guillaume, Lionel, Grégory, Alessio, Cécile, et les autres.

Je remercie aussi les personnes du laboratoire ICARE pour leur accueil chaleureux et leur extrême gentillesse : Caroline, Homan, Thomas, Alexis, et les autres, avec une mention toute spéciale à mes trois porteurs de sandwich sans qui je n'aurai pu survivre pendant mes manip' à Orléans : Fabien, Thomas Dubois, et Pascal!

Je tiens à remercier l'IFP, l'ANRT, ainsi que le CNRS, pour leur soutien financier et matériel.

Je souhaiterai aussi remercier mes amis qui m'ont soutenue et surtout supportée pendant ces trois années de thèse : Mat', Philippe, Cyril et Karine, Seb' et Gregory.

Je souhaiterai enfin terminer en remerciant ma famille pour avoir toujours été auprès de moi, pour m'avoir soutenue en toute occasion et pour m'avoir aidée dans mes choix.

Je n'oublie pas tous les autres, que je ne cite pas, mais qui ont été témoins de ces 3 ans et qui ont permis de les enrichir.

Abréviations

ASE	Accelerated Solvent Extraction
AVI	AVance à l'Injection
b.p.	Boiling Point
CA	Crank Angle
CAD	Crank Angle Degree
CAI	Controlled Auto Ignition
CFR	Cooperative Fuel Research
DI	Direct Injection
EGR	Exhaust Gas Recirculation
EMHV	Ester Méthylique d'Huile Végétale
ETBE	Ethyl Tertio Butyl Ether
FID	Flame Ionisation Detector
FTIR	Fourier Transform Infra-Red
GC	Gas Chromatography
HAP	Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HC	HydroCarbures
HCCI	Homogeneous Charge Compression Ignition
HPC	Highly Premixed Combustion
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
IDI	InDirect Injection
IQT™	Ignition Quality Tester
JSR	Jet Stirred Reactor
LTC	Low Temperature Combustion
MK	Modulated Kinetics
MON	Motor Octane Number
MTBE	Methyl Tertio Butyl Ether
NADI™	Narrow Angle Direct Injection
PCCI	Premixed Charge Compression Ignition
PCI	Premixed Compression Ignition
PMH	Point Mort Haut
PMI	Pression Moyenne Indiquée
PREDIC	PREmixed DIesel Combustion
PRF	Primary Reference Fuel
UNIBUS	UNIform BUlky combustion Sytem
RON	Research Octane Number

SOF	Soluble Organic Fraction
TCD	Thermal Conductivity Detector

Abréviations dans la nomenclature chimique

c	Cis
Cyc	Cyclo
DM	Diméthyl
E	Ethyl
m	Méta
M	Méthyl
p	Para
t	Trans
TM	Triméthyl

Abréviations dans les équations bilan

°	Radical
M	Molécule neutre mais nécessaire à la réaction
R°	Radical alkyle
RH	Molécule d'hydrocarbure

Symboles

°V	Degré Vilebrequin
ε	Taux de compression
Φ	Richesse (notée 'phi' sur la plupart des graphes)
N	Régime moteur
P_{adm}	Pression admission
P_{rail}	Pression au sein du rail d'injection
Q_{air}	Débit massique d'air
Q_{carb}	Débit massique de carburant
Q_{EGR}	Débit massique de gaz dans le circuit EGR
Q_{inj}	Quantité massique de carburant injecté
T_{adm}	Température admission
Tx_{EGR}	Taux de recirculation de gaz brûlés
Ti	Durée d'injection

Table des matières

I Introduction 13

I.1. Formation des polluants réglementés 19

I.1.1. La formation du CO 19

I.1.2. La formation des NO_X 20

I.1.3. La formation des hydrocarbures imbrûlés 22

I.1.4. La formation des particules 22

I.2. La combustion LTC 24

I.2.1. Différents modes de combustion LTC 24

I.2.2. Avantages et problématiques de la combustion LTC 27

I.3. L'utilisation des gaz brûlés en combustion HCCI 30

I.3.1. Un effet de dilution 31

I.3.2. Un effet de la variation de capacité calorifique 31

I.3.3. Un effet de "préchauffe" 31

I.3.4. Un effet chimique ? 32

I.4. Objectifs de la thèse 33

II État de l'art sur la chimie d'oxydation des hydrocarbures, la combustion en mode HCCI et la chimie réactionnelle de l'EGR 35

II.1. Chimie des hydrocarbures 39

II.1.1. Familles d'hydrocarbures 39

II.1.2. Schémas d'oxydation des hydrocarbures 45

II.1.3. Formation de polluants non réglementés 55

II.1.4. Délai d'auto-inflammation et mesures 58

II.2. Paramètres moteur influençant la combustion HCCI 62

II.2.1. Influence de la richesse 62

II.2.2. Influence du régime moteur 63

II.2.3. Influence de la température d'admission 65

II.2.4. Influence du taux de compression 66

II.3. La chimie de l'EGR 68

II.3.1. La composition des gaz brûlés recyclés 68

II.3.2. Impact des espèces inertes : CO_2, N_2 et H_2O 68

II.3.3. Impact de CO 69

II.3.4. Impact des NO_X 71

II.3.5. Impact du formaldéhyde CH_2O 74

II.3.6. Impact des hydrocarbures imbrûlés 76

II.4. Conclusion *79*

III Dispositifs expérimentaux **81**

III.1. Moteur monocylindre HCCI *85*

III.1.1. Caractéristiques du moteur utilisé 85

III.1.2. Mise au point du système de prélèvement des gaz 91

III.1.3. Prélèvements des gaz EGR pour analyses 93

III.1.4. Analyse des gaz prélevés 98

III.1.5. Répétabilité des essais 101

III.1.6. Représentation des résultats en moteur 104

III.2. Réacteur auto-agité par jets gazeux *105*

III.2.1. Principe de fonctionnement du réacteur auto-agité 105

III.2.2. Prélèvement des gaz brûlés pour analyses 107

III.2.3. Analyse des gaz 108

III.2.4. Répétabilité des essais 110

III.2.5. Représentation des résultats en réacteur 111

IV Résultats : influence des paramètres de fonctionnement du moteur sur la composition des gaz brûlés **113**

IV.1. Influence de la richesse *117*

IV.1.1. Influence de la richesse sur la combustion 117

IV.1.2. Influence de la richesse sur la composition des gaz EGR 119

IV.2. Influence de la PMI *123*

IV.2.1. Influence de la PMI sur la combustion 124

IV.2.2. Influence de la PMI sur la composition des gaz EGR 124

IV.3. Influence de la température d'admission *129*

IV.3.1. Influence de la température d'admission sur la combustion 130

IV.3.2. Influence de la température d'admission sur la composition des gaz EGR 130

IV.4. Conclusion *135*

V Résultats : influence de la formulation du carburant sur la composition des gaz brûlés **137**

V.1. Impact de l'incorporation d'oléfines *141*

V.1.1. Influence de l'incorporation d'oléfines sur la combustion 142

V.1.2. Influence de l'incorporation d'oléfines sur la composition des gaz brûlés 143

V.1.3. Récapitulatif de l'influence de l'incorporation d'oléfines 150

V.2. Impact de l'incorporation d'acétals *151*

V.2.1. Influence de l'incorporation du butylal sur la combustion 151

V.2.2. Influence de l'incorporation du butylal sur la composition des gaz brûlés 152

V.2.3. Récapitulatif de l'influence de l'incorporation d'acétals 156

V.3. Impact de l'incorporation de molécules cycliques 157

V.3.1. Influence de l'incorporation de molécules cycliques sur la combustion 157

V.3.2. Influence de l'incorporation de molécules cycliques sur la composition des gaz brûlés 159

V.3.3. Récapitulatif de l'influence de l'incorporation de molécules cycliques 160

V.4. Impact de l'incorporation d'EMHV 161

V.4.1. Influence de l'incorporation d'EMHV sur la combustion 161

V.4.2. Influence de l'incorporation d'EMHV sur la composition des gaz brûlés 162

V.4.3. Récapitulatif de l'influence de l'incorporation d'EMHV 165

V.5. Conclusion 165

VI Résultats : évolution de la composition des gaz brûlés et de leurs concentrations au sein du circuit EGR 169

VI.1. Évolution de la composition des gaz et leurs teneurs au sein du circuit EGR 173

VI.1.1. Évolution de la teneur en HC imbrûlés totaux 174

VI.1.2. Évolution de la teneur en NO_X 174

VI.1.3. Évolution de la teneur en CO 175

VI.1.4. Évolution de la teneur en CO_2 et O_2 175

VI.1.5. Évolution de la composition en HC C_1-C_9 et leurs teneurs 176

VI.1.6. Évolution de la teneur en aldéhydes et cétones 178

VI.1.7. Évolution de la concentration en HAP 182

VI.1.8. Récapitulatif de l'évolution de la composition des gaz EGR 187

VI.2. Influence de la température de régulation du circuit EGR sur l'évolution de la composition des gaz brûlés 188

VI.2.1. Impact sur l'évolution des HC imbrûlés totaux 189

VI.2.2. Impact sur l'évolution des NO_X 190

VI.2.3. Impact sur l'évolution de CO 191

VI.2.4. Impact sur l'évolution des teneurs en CO_2 et O_2 193

VI.2.5. Impact sur l'évolution de la teneur en aldéhydes et en cétones 194

VI.2.6. Récapitulatif de l'influence de la température sur l'évolution de la composition des gaz EGR 200

VI.3. Conclusion 200

VII Résultats : impact chimique de certaines espèces composantes de l'EGR sur l'initiation et le déroulement de la combustion 203

VII.1. Conditions expérimentales 207

VII.1.1. Étude en réacteur 207

VII.1.2. Étude en moteur 208

VII.2. Équivalence des résultats réacteur – moteur 209

VII.3. Influence de l'ajout de NO_X *210*
VII.3.1. Influence de l'ajout de NO_X sur l'oxydation des hydrocarbures 210
VII.3.2. Influence de NO sur la combustion en mode HCCI du gazole 218
VII.3.3. Récapitulatif de l'influence de l'ajout de NO_X 220

VII.4. Influence de l'ajout de CO *221*
VII.4.1. Influence de l'ajout de CO sur la combustion du gazole 221
VII.4.2. Influence de l'ajout de CO sur les émissions de polluants 222
VII.4.3. Récapitulatif de l'influence de l'ajout de CO 223

VII.5. Influence de l'ajout d'oléfines légères *223*
VII.5.1. Influence de l'ajout d'éthylène sur l'oxydation des hydrocarbures 223
VII.5.2. Influence de l'ajout d'oléfines légères sur la combustion du gazole en mode HCCI 226
VII.5.3. Récapitulatif de l'influence de l'ajout d'oléfines légères 228

VII.6. Influence de l'ajout d'aldéhydes *229*
VII.6.1. Influence des aldéhydes sur l'oxydation des hydrocarbures 229
VII.6.2. Influence de l'acétaldéhyde sur la combustion du gazole en mode HCCI 233
VII.6.3. Récapitulatif de l'influence de l'ajout d'aldéhydes 235

VII.7. Influence de l'ajout d'alcools *235*
VII.7.1. Influence de l'ajout d'alcools sur l'oxydation des hydrocarbures 235
VII.7.2. Influence de l'ajout d'éthanol sur la combustion du gazole en mode HCCI 238
VII.7.3. Récapitulatif de l'influence de l'ajout d'alcools 240

VII.8. Impact de l'ajout simultané de deux espèces *240*
VII.8.1. Influence de l'ajout de NO avec de l'éthylène 241
VII.8.2. Influence de l'ajout de NO avec du méthanol 242
VII.8.3. Influence de l'ajout de l'éthylène avec du méthanol 243
VII.8.4. Influence de l'ajout de NO avec de l'acétaldéhyde 244
VII.8.5. Influence de l'ajout d'éthanol et de propanal 245
VII.8.6. Récapitulatif de l'influence de l'ajout simultané de deux molécules 246

VII.9. Conclusion *247*

VIII Discussion 249

VIII.1. Vers quelle composition optimale de gaz EGR ? *254*

VIII.2. Vers quelle formulation de carburant pour obtenir la "meilleure" composition de gaz EGR ? *255*

VIII.3. Vers quels calages des paramètres de fonctionnement moteur pour une "meilleure" composition des gaz EGR ? *256*

VIII.4. Bilan et perspectives *257*

IX Conclusions et perspectives 259

X Références bibliographiques 265

XI Annexes..... 281

Annexe I. Calcul de la température cylindre, le dégagement d'énergie, du taux d'EGR, et de la richesse..... 285

Annexe II. Caractéristiques des analyseurs de gaz employés lors des essais sur banc moteur..... 289

Annexe III. Formules chimiques des molécules détectées dans les gaz brûlés du moteur HCCI 292

Annexe IV. Caractéristiques des analyseurs de gaz employé avec le réacteur auto-agité par jets gazeux 294

Annexe V. Valeurs de référence pour la composition modèle de l'air frais..... 300

Annexe VI. Teneurs minimales et maximales de chacune des espèces détectées en entrée du circuit EGR et à l'admission..... 301

Annexe VII. Publications et communications issues de ce travail de thèse 303

I

Introduction

Table des matières du chapitre I

I.1. Formation des polluants réglementés 19

I.1.1. La formation du CO 19

I.1.2. La formation des NO_X 20

I.1.2.1. Le mécanisme de Zeldovich 20

I.1.2.2. Le mécanisme de formation du NO par l'intermédiaire de N_2O 20

I.1.2.3. Le mécanisme de Fenimore 21

I.1.2.4. Le mécanisme de Fuel-NO 22

I.1.3. La formation des hydrocarbures imbrûlés 22

I.1.4. La formation des particules 22

I.2. La combustion LTC 24

I.2.1. Différents modes de combustion LTC 24

I.2.1.1. La combustion HCCI 24

I.2.1.2. La combustion CAI 26

I.2.1.3. Les autres modes de combustion LTC 26

I.2.2. Avantages et problématiques de la combustion LTC 27

I.2.2.1. Les avantages de la combustion LTC 27

I.2.2.1.a. Très faibles émissions de NO_X et de particules 27

I.2.2.1.b. Un rendement proche des rendements de moteurs conventionnels 27

I.2.2.2. Les problématiques de la combustion LTC 28

I.2.2.2.a. Une augmentation des émissions de HC et CO 28

I.2.2.2.b. Un domaine de fonctionnement limité 28

I.3. L'utilisation des gaz brûlés en combustion HCCI 30

I.3.1. Un effet de dilution 31

I.3.2. Un effet de la variation de capacité calorifique 31

I.3.3. Un effet de "préchauffe" 31

I.3.4. Un effet chimique? 32

I.4. Objectifs de la thèse 33

A l'heure actuelle, près de 900 millions de véhicules circulent à travers le monde (fin 2005 : 650 millions de véhicules légers et 240 millions de véhicules utilitaires [1]), ce qui signifie que le parc automobile mondial a été multiplié par près de 20 en moins de 70 ans (43 millions de véhicules en 1938 [1]). De plus, il semblerait que cette augmentation effrénée du nombre de véhicules n'est pas prête de s'arrêter puisqu'il faut s'attendre à une forte croissance de la quantité de véhicules utilisés, surtout dans les pays émergents [2] (Figure I.1-1).

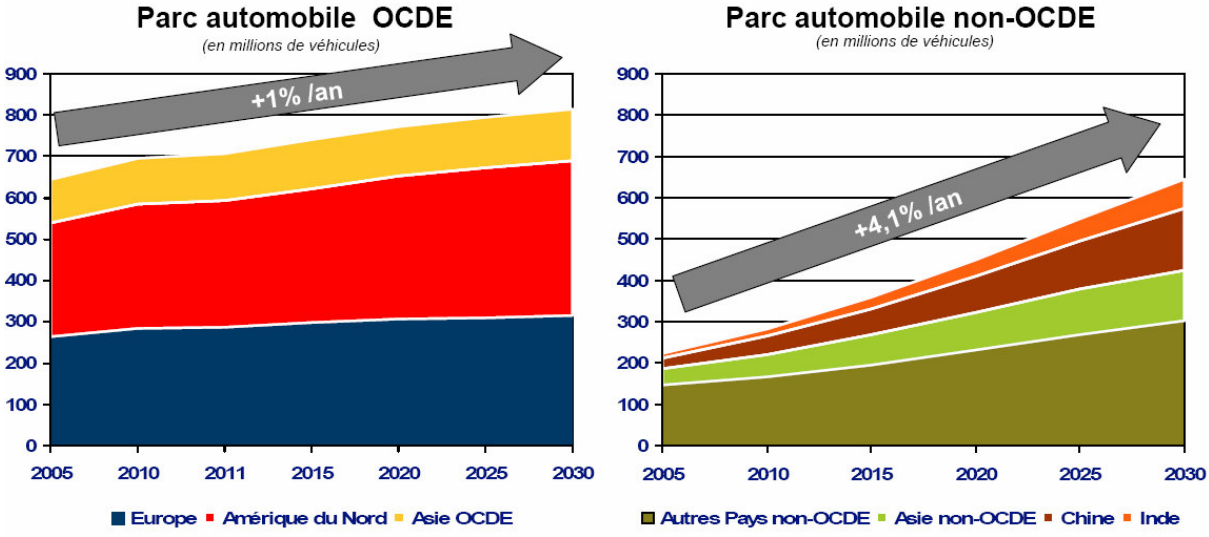


Figure I.1-1 : Prévision de la croissance du parc automobile jusqu'en 2030 [2]

Parallèlement au développement intensif du parc automobile, il y a eut une prise de conscience de l'effet néfaste des polluants émis par ces véhicules sur la qualité de l'air, sur notre propre santé et sur le climat. C'est pourquoi, depuis la fin des années 1970, les constructeurs automobiles et les pétroliers s'efforcent de réduire très fortement la pollution atmosphérique produite par le transport routier. Suite au développement des catalyseurs 3 voies, l'effort des pétroliers [3] s'est d'abord porté sur la suppression du plomb dans les essences aux États-Unis, au Japon puis en Europe. Ensuite, les efforts se sont concentrés sur la diminution de la teneur en benzène et celle progressive des teneurs en soufre dans la formulation des carburants ainsi que la généralisation de l'emploi d'additifs afin d'enrayer la dégradation du moteur et de ses accessoires. Les constructeurs automobiles se sont, de leur côté, efforcés de conserver un certain agrément de conduite, d'améliorer la sécurité des usagers, d'améliorer les performances moteur tout en diminuant la consommation et les émissions de polluants. En effet, depuis la fin des années 90, les constructeurs automobiles sont soumis à des normes anti-pollution limitant les émissions de certains polluants, dits alors "réglementés", qui sont le CO, les particules, les HC totaux et les NO_X. En Europe, sous l'impulsion des pouvoirs publics, les limites d'émissions ont été réduites d'un facteur allant de 10 à 100 en deux décennies (Tableau I.1-1). Il en a été de même pour les États-Unis, le Canada et le Japon [4;5].

Tableau I.1-1 : Normes européennes anti-pollution (exprimées en g/km)

DIESEL		CO	HC+NOx	NOx	Particules
Euro 1	1992	2,72	0,97	/	0,14
Euro 2	1996	1	0,7 (IDI) 0,9 (DI)	/	0,08 (IDI) 1 (DI)
Euro 3	2000	0,64	0,56	0,5	0,05
Euro 4	2005	0,5	0,3	0,25	0,025
Euro 5	2009	0,5	0,23	0,18	0,005
Euro 6	2012	0,5	0,17	0,06	0,005

ESSENCE		CO	HC	HC+NOx	NOx	Particules
Euro 1	1992	2,72	/	0,97	/	/
Euro 2	1996	2,2	/	0,97	/	/
Euro 3	2000	2,3	0,2	/	0,15	/
Euro 4	2005	1	0,1	/	0,08	/
Euro 5	2009	1	0,1	/	0,07	0,005
Euro 6	2012?	1	0,1	/	0,06	0,005

NB : Ces normes anti-pollution sont celles éditées pour les véhicules particuliers d'au moins quatre roues, pouvant contenir au maximum 9 passagers et dont la masse maximale en charge est de 2.5t.
IDI : InDirect Injection
DI : Direct Injection
/ : Aucune norme définie

Les émissions de CO_2, quant à elles, ne sont actuellement pas soumises à des restrictions gouvernementales. Cependant, le CO_2 étant mis en cause dans le réchauffement climatique, la commission européenne, dans le cadre de l'accord de Kyoto, doit, à l'horizon 2012, s'efforcer de réduire les émissions de CO_2 de 8% par rapport à celles de 1990. L'Association des Constructeurs Européens d'Automobile (ACEA) s'est alors engagée, au nom des constructeurs automobiles, à limiter les émissions de CO_2 à 140g/km (en valeur moyenne calculée sur le total des ventes de chaque marque) pour 2008 [6].

Afin de respecter ces limitations des émissions de polluants, les constructeurs automobiles ont dû s'intéresser à de nouveaux systèmes de combustion, de post-traitement, et à de nouvelles innovations technologiques. Les innovations technologiques telles que l'injection directe Diesel, le Common-Rail, la multi-injection ont été développées simultanément avec de nouveaux systèmes de post-traitement toujours plus performants. Cependant, à l'heure actuelle, une nouvelle piste de recherche est le développement de nouveaux modes de combustion afin de s'affranchir en partie des systèmes de post-traitement devenus très complexes et trop coûteux [7].

En effet, il s'avère que la température et le contrôle de la richesse dans la chambre de combustion du moteur pendant la combustion joue un rôle primordial sur les émissions de polluants. C'est pourquoi actuellement de nombreux motoristes développent un mode de combustion où la température maximale pendant le cycle moteur est plus faible : la Low Temperature Combustion

(LTC), permettant ainsi d'atteindre des émissions de NO_X très faibles et d'avoir un mélange air/carburant plus homogène entraînant des émissions de particules quasiment nulles. Cependant, l'utilisation du mode LTC nécessite de nombreuses avancées technologiques telles que la multi-injection, le common-rail, et surtout l'utilisation de la recirculation de gaz d'échappement (Exhaust Gas Recirculation = EGR) pour un fonctionnement optimal. Pour la plupart des moteurs actuels, ces gaz sont recyclés dans une optique de dilution et d'effet thermodynamique afin d'éviter que le carburant ne s'enflamme trop tôt et afin de conserver une température assez faible dans la chambre de combustion. Pourtant, il s'avère que ces gaz pourraient aussi avoir des propriétés chimiques pouvant influencer l'initiation et le déroulement de la combustion. Cette connaissance pourrait ainsi permettre un meilleur contrôle de la combustion LTC.

I.1. Formation des polluants réglementés

Comme présenté précédemment, à l'échappement des véhicules automobiles, les émissions de nombreux polluants sont actuellement réglementées. Ces polluants sont issus, en majorité, du déroulement de la combustion non optimal, mais aussi de conditions de fonctionnement qui ne sont pas les plus favorables. La compréhension de leurs sources de formation est nécessaire afin d'améliorer les processus de combustion et d'aller vers une "combustion propre".

I.1.1. La formation du CO

La présence de CO à l'échappement est principalement due à une combustion se déroulant globalement ou localement en mélange riche ou due à une combustion incomplète. De plus, de manière générale, le CO est un produit de combustion (Mécanisme I.1-1) [8].

Mécanisme I.1-1 : $RH \rightarrow R^{\circ} \rightarrow RO_2 \rightarrow RCHO \rightarrow RCO \rightarrow CO$

NB *: RH représentera par la suite la molécule d'hydrocarbure, R° le radical alkyle et M une molécule neutre, encore appelée partenaire de collision. Dans toute la suite de ce manuscrit, nous nous efforcerons de présenter tous les radicaux avec leur symbole ° par souci de clarté et afin qu'il n'y ait pas de confusion possible avec une autre molécule associée.*

Le CO pourra ensuite être oxydé en CO_2, si les conditions de température sont propices et si l'oxygène en présence est en quantité suffisante, via le mécanisme réactionnel suivant [8-10] :

Mécanisme I.1-2 :

$$\begin{aligned}
&CO + OH^{\circ} \rightarrow CO_2 + H^{\circ} \\
&CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O \\
&O + H_2O \rightarrow OH^{\circ} + OH^{\circ} \\
&H^{\circ} + O_2 \rightarrow OH^{\circ} + O \\
&H^{\circ} + O_2 + M \rightarrow HO_2^{\circ} + M \\
&CO + HO_2^{\circ} \rightarrow CO_2 + OH^{\circ} \\
&CO + O^{\circ} \rightarrow CO_2
\end{aligned}$$

I.1.2. La formation des NO_X

Le terme NO_X regroupe le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO_2. A l'échappement des moteurs, le NO est en proportion majoritaire par rapport au NO_2 (environ 90% pour 10%) [11;12], cependant ce rapport se voit souvent modifié lors de l'utilisation de systèmes de post-traitement, le rapport NO/NO_2 devenant alors plutôt de l'ordre 35/65 [12] tout en sachant que ce ratio est dépendant de la température de fonctionnement du système de post-traitement.

Lors de la combustion d'un mélange d'hydrocarbures, des oxydes d'azote peuvent être formés via plusieurs mécanismes dont les principaux sont [13-15] :

- le mécanisme de Zeldovich (ou NO thermique),
- le mécanisme par l'intermédiaire de N_2O,
- le mécanisme de Fenimore (ou NO précoce),
- le mécanisme de Fuel-NO.

Le NO, une fois formé, pourra s'oxyder en NO_2 via la réaction suivante [14;16] :

Réaction I.1-1 : $NO + HO_2^{\circ} \rightarrow NO_2 + OH^{\circ}$

I.1.2.1. Le mécanisme de Zeldovich

Le mécanisme de formation de NO thermique est composé de trois réactions principales [14;17;18] :

Réaction I.1-2 : $N_2 + O \rightarrow NO + N$

Réaction I.1-3 : $N + O_2 \rightarrow NO + O$

Réaction I.1-4 : $N + OH^{\circ} \rightarrow NO + H^{\circ}$

Ce processus de formation du NO fait intervenir l'azote et l'oxygène de l'air, réagissant dans la zone des gaz brûlés en aval du front de flamme. Ce mécanisme est alors couplé au mécanisme de combustion du carburant. Cependant, il faut noter que l'énergie d'activation de la première réaction (Réaction I.1-2) est relativement élevée (75,5 kcal/mol) [18;19] et par conséquent cette réaction a une très forte dépendance en température. Le mécanisme de NO thermique devient efficace à partir de 1800K [20].

I.1.2.2. Le mécanisme de formation du NO par l'intermédiaire de N_2O

Lors d'une combustion pauvre à haute pression et à basse température, ce mécanisme devient important car il contribue alors à la formation de NO. Il comporte trois réactions [13;20] :

Réaction I.1-5 : $N_2 + O + M \rightarrow N_2O + M$

Réaction I.1-6 : $N_2O + H^{\circ} \rightarrow NO + NH$

Réaction I.1-7 : $N_2O + O \rightarrow 2NO$

I.1.2.3. Le mécanisme de Fenimore

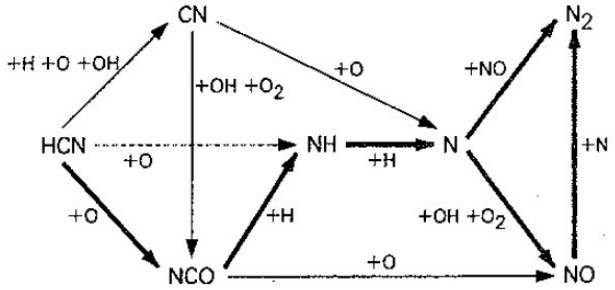
Ce mécanisme est essentiellement lié à la combustion des hydrocarbures dans l'air. Une partie de la production de NO est produite dans les zones actives, là où le NO thermique n'a pas eu le temps de se former. C'est de là que vient le nom "NO-précoce". Le mécanisme de Fenimore commence par l'attaque de N_2 par les radicaux CH, C et CH_2 [14;17;19] :

Réaction I.1-8 : $CH + N_2 \rightarrow HCN + N$

Réaction I.1-9 : $C_2 + N_2 \rightarrow 2CN$

Réaction I.1-10 : $CH_2 + N_2 \rightarrow HCN + NH$

Puis les molécules HCN formées sont oxydées en NO et N_2 via le mécanisme suivant [14;21] :



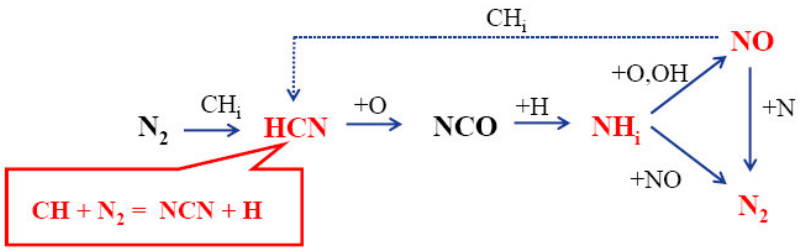
Mécanisme I.1-3 : Mécanisme de conversion du HCN en NO [21]

Cependant, le NO précoce est aussi couplé avec la réaction de NO thermique par la formation de N_2 par la réaction suivante :

Réaction I.1-11 : $N + NO \rightarrow N_2 + O$

Cependant, à l'heure actuelle, des calculs théoriques ainsi que des études expérimentales remettent en question ce mécanisme en montrant que la Réaction I.1-8 existe mais qu'elle est minoritaire par rapport à la Réaction I.1-12 ce qui impacte le mécanisme de Fenimore [22;23] (Mécanisme I.1-4).

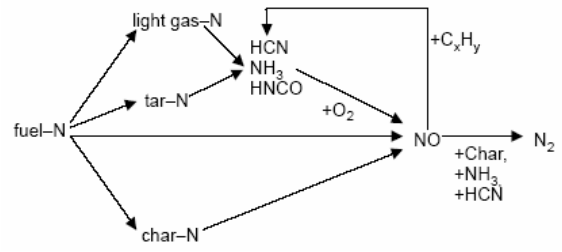
Réaction I.1-12 : $CH + N_2 \rightarrow NCN + H$



Mécanisme I.1-4 : Mécanisme de formation du NO via NCN

I.1.2.4. Le mécanisme de Fuel-NO

Le mécanisme de « Fuel-NO » est essentiellement lié à la présence d'atomes d'azote dans certains combustibles et notamment dans les additifs. Ce mécanisme est peu dépendant de la température, il fait appel à plusieurs réactions en chaîne (Mécanisme I.1-5) [14;24].



Mécanisme I.1-5 : Mécanisme de conversion du Fuel-N en NO [24]

I.1.3. La formation des hydrocarbures imbrûlés

Les émissions d'hydrocarbures imbrûlés ne proviennent pas d'une seule mais de plusieurs sources d'émission [8;11;25] :

- par piégeage des hydrocarbures dans les interstices de la chambre de combustion,
- dans les zones pauvres en oxygène,
- dans les zones d'hétérogénéité de richesse ou de basses températures,
- par extinction de la flamme à proximité de la paroi,
- par les phénomènes d'adsorption/désorption des hydrocarbures dans le film d'huile,
- par les ratés de combustion.

I.1.4. La formation des particules

Les particules sont constituées de deux parties (Figure I.1-1) :

- une partie insoluble, la "suie", composée d'un matériau carboné solide issu de la pyrolyse de certains hydrocarbures constitutifs du carburant,
- et une partie soluble (Soluble Organic Fraction = SOF) d'hydrocarbures imbrûlés qui vont être adsorbés sur la suie.

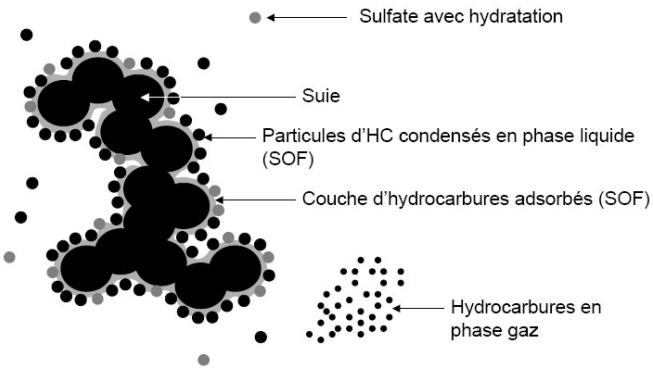
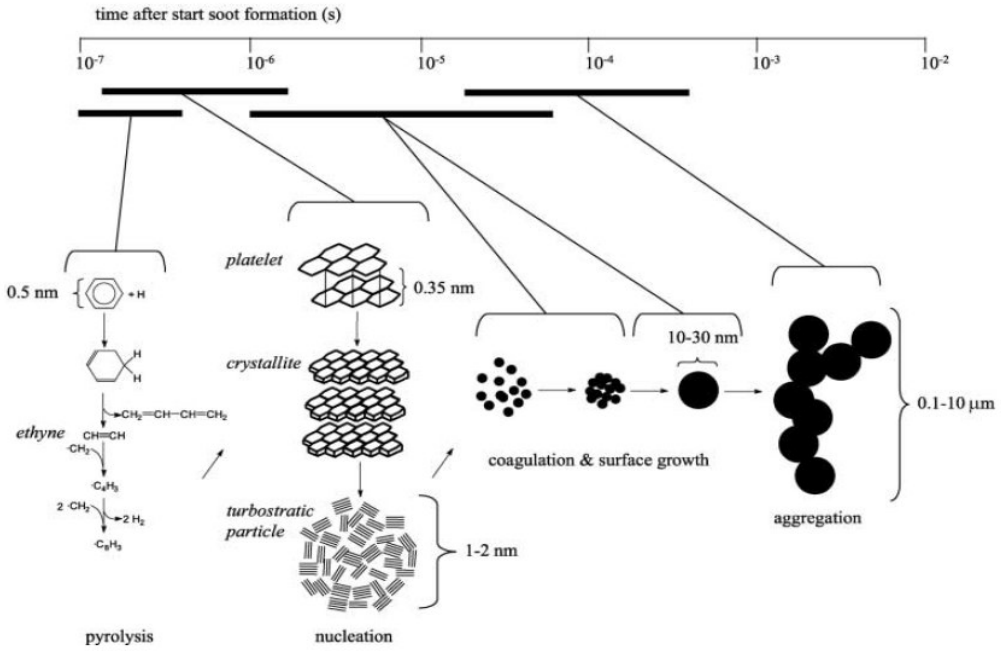


Figure I.1-1 : Représentation schématique d'une particule [26]



Mécanisme I.1-6 : Mécanisme de formation des particules [27]

La formation des suies est due à une température élevée (>1400K) couplée à un déficit local en oxygène. Cependant, le mécanisme de croissance des particules est un mécanisme complexe [26-31] (Mécanisme I.1-6) :

- une première phase de création d'espèces intermédiaires formant alors des structures polycycliques ou plus exactement turbostratiques[1],
- une phase de nucléation et de création des premières particules solides ayant un diamètre de 1 à 2 nm,
- suivie d'une phase de coagulation où les particules entrent en collision et forment ainsi des particules plus grosses,
- cette phase de coagulation des particules est combinée à une croissance par réaction de surface où des espèces gazeuses se fixent à la surface de la particule,
- et une phase finale d'agrégation durant laquelle les particules sphériques s'agglomèrent pour former des entités linéaires.

Ainsi, il apparaît qu'à température localement élevée, la formation de NO_X et de particules est privilégiée tandis que les basses températures sont propices à la formation d'hydrocarbures imbrûlés. Les émissions de CO étant, elles, surtout dues à la combustion d'un mélange localement riche. Afin de réduire les émissions de ces types de polluants, une des idées d'investigation est alors de les réduire directement à la source en réalisant une combustion avec des températures plus faibles et avec peu d'hétérogénéité de richesse.

[1] *Turbostratiques: empilements concentriques de feuillets arrangés de manière aléatoire*

I.2. La combustion LTC

Parallèlement aux systèmes de post-traitement performants mais complexes, de nouveaux procédés de combustion sont étudiés afin de réduire considérablement les émissions de NO_X et de particules directement à la source, tout en conservant un bon rendement, de faibles émissions de CO_2 et donc une consommation de carburant limitée, et en évitant les désagréments des systèmes de dépollution. Le principe des nouveaux procédés de combustion est de rendre le mélange air-carburant plus homogène afin d'éviter les zones de fortes hétérogénéités dans la chambre et ainsi de limiter la formation de particules et d'abaisser la température durant la combustion afin de diminuer les émissions de NO_X. Dans le cas particulier de ces modes de combustion, cette dernière n'est plus initiée par une étincelle ou par l'injection de carburant mais uniquement par le processus d'auto-inflammation. Le contrôle de l'initiation et du déroulement de la combustion va alors être réalisé grâce au phasage et au séquençage de l'injection, à la dilution et grâce à une formulation de carburant adaptée.

I.2.1. Différents modes de combustion LTC

La combustion LTC ayant fait l'objet de nombreuses études, les différents travaux n'ont pas tous suivis la même ligne directrice, ce qui a abouti à de nombreux moteurs fonctionnant avec des températures de combustion plus faibles en comparaison des moteurs conventionnels et avec un mélange air-carburant plus ou moins homogène. Deux principaux modes ont initialement vu le jour : le mode HCCI : Homogeneous Charge Compression Ignition et le mode CAI : Controlled Auto Ignition. Par la suite, ce mode HCCI a été décliné en un certain nombre de variantes se différenciant par l'appellation ou par le mode d'obtention du mélange, plus ou moins homogène. On peut citer, entre autres, le mode Premixed (Charge) Compression Ignition : PCI (ou PCCI), le mode Modulated Kinetics : MK, le mode UNIform BUlky combustion System : UNIBUS ou encore le mode PREDIC : PREmixed DIesel Combustion.

I.2.1.1. La combustion HCCI

La combustion HCCI est basée sur la technologie des moteurs Diesel à injection directe [32-36]. Cela signifie que le cycle moteur se déroule en quatre temps (Figure I.2-1) et que le carburant est directement injecté dans la chambre de combustion.

Le mode HCCI a été développé dans l'optique de réduire les émissions de NOx et de particules, les seules actuellement problématiques à l'échappement d'un moteur Diesel conventionnel, tout en conservant une consommation de carburant réduite. Actuellement, afin de conserver un rendement proche de celui des moteurs Diesel, les moteurs HCCI utilisent la technologie common-rail permettant une plus grande flexibilité sur les paramètres d'injection : l'utilisation de la multi-injection pour un meilleur contrôle de l'allumage, et une maîtrise quasi parfaite de la pression d'injection.

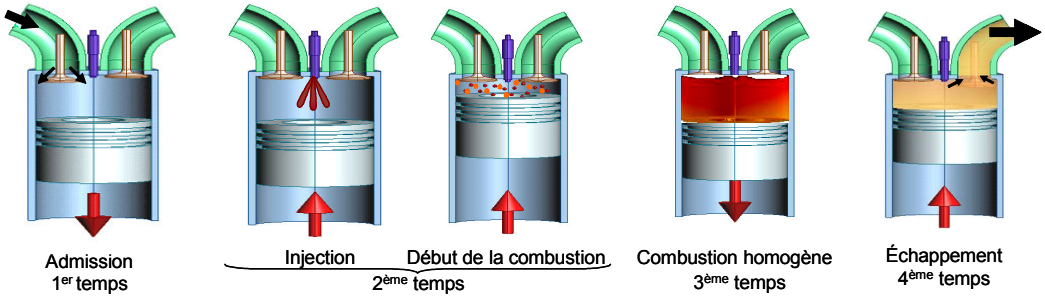


Figure I.2-1 : Cycle moteur 4 temps en combustion HCCI

Afin de rendre le mélange le plus homogène possible, l'idée a été d'avoir recours à des injections précoces. Cependant, lorsque le carburant est injecté trop tôt, la combustion est plus violente, ce qui entraîne un fort niveau de bruit qui peut s'accompagner de casse moteur. La recirculation de gaz brûlés et la multi-injection ont alors été utilisées pour ce mode de combustion afin de retarder l'auto-inflammation et donc de calmer l'initiation et le déroulement de la combustion. De plus, comme les gaz brûlés qui sont recyclés contiennent de fortes concentrations en CO_2 et H_2O, deux espèces ayant une capacité calorifique beaucoup plus grande que celle de l'air, cela permet, à même compression, d'obtenir une température plus faible et donc d'émettre moins de NO_X à l'échappement. Avec la dilution par l'EGR, le mélange air-carburant devient plus homogène que dans le cadre d'une combustion conventionnelle Diesel, ce qui permet de maintenir de faibles taux d'émissions de particules.

De plus, du fait des injections précoces, il a fallu développer un design spécifique d'injecteur et de bol afin d'éviter le mouillage aux parois par le fuel ; à l'IFP, le concept utilisé est le NADI™ (Narrow Angle Direct Injection). Ce concept a pour principe d'utiliser un angle de cône d'injection étroit (inférieur à 100°), un taux de compression réduit pour un maximum de 16 :1 ainsi qu'un taux de swirl[2] assez faible et une géométrie du bol telle que les sprays d'injection soient guidés par le téton (Figure I.2-2) [37-39]. Ce concept, relativement proche de la conception Diesel conventionnelle, permet aussi une utilisation conventionnelle à fortes charges.

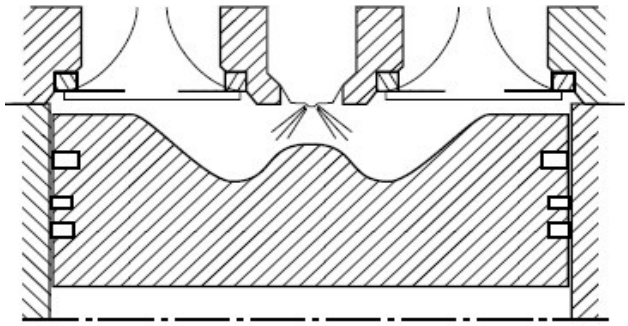


Figure I.2-2 : Schéma du concept NADI™ [38]

[2] *Le swirl est une rotation du spray d'axe parallèle à celui du piston. Ce mouvement d'air permet une meilleure homogénéisation du mélange.*

A noter qu'un nouveau terme pour HCCI a été défini, le Highly Premixed Combustion (HPC) [39] tenant compte du fait que la combustion n'est pas entièrement homogène. Cependant, par souci de clarté, nous conserverons le terme HCCI tout au long du manuscrit.

De plus, il est à savoir que les recherches sur la combustion HCCI ne sont pas toutes récentes puisque le premier moteur HCCI en version deux temps a été créé en 1979, et en 1983 dans une version quatre temps par Natj et Foster. Une ancienne version du moteur HCCI qui consistait à enflammer un mélange précédemment pré-mélangé (type moteur essence à injection indirecte) [40;41] peut aussi être citée.

De plus, certains auteurs ne différencient pas la combustion HCCI sur base Diesel de celle sur base essence (type CAI). Cependant, dans ce manuscrit, le terme HCCI ne s'appliquera qu'à la combustion HCCI Diesel.

I.2.1.2. La combustion CAI

La combustion CAI est basée sur l'architecture des moteurs à allumage commandé [35;42-45], mais dans ce cas particulier, la combustion du mélange air-carburant de type essence n'est pas initiée par une bougie d'allumage mais par l'auto-inflammation. Cette auto-inflammation est favorisée par la rétention dans le cylindre de gaz chauds issus de la combustion du cycle précédent, par une augmentation du taux de compression, par un système de chauffage des gaz, etc., afin que le mélange, *a priori* résistant à l'auto-inflammation, puisse s'enflammer seul. Cependant, il est à noter que lors de la phase de démarrage, une bougie d'allumage est nécessaire pour initier la combustion.

Le mode CAI a été développé dans le but de réduire les émissions de polluants afin de pouvoir, sur certaines zones de fonctionnement, s'affranchir d'un catalyseur 3 voies, permettant ainsi une combustion en mélange pauvre et de réaliser des gains de consommation.

I.2.1.3. Les autres modes de combustion LTC

Comme le mode HCCI n'entraîne pas une combustion réellement homogène, d'autres modes de combustion de type LTC ont vu le jour, soit dans le but d'obtenir par différents moyens un mélange homogène, soit en modifiant l'appellation afin de tenir compte du fait que le mélange air/carburant n'est pas tout à fait homogène. On peut citer :

- le mode PCCI ou PCI qui a pour principe de fonctionner avec un taux de compression plus faible et d'injecter le carburant longtemps avant le Point Mort Haut (PMH) dans un mélange fortement dilué par l'EGR afin d'obtenir un délai d'auto-inflammation suffisamment long pour que le mélange air-carburant puisse s'homogénéiser [46;47]. Ce mode est très proche du mode HCCI, mais prend en compte, dans son appellation, le fait que le mélange air/carburant obtenu est inhomogène,

- le mode MK, qui a comme spécificité de fonctionner avec de forts taux de recirculation de gaz brûlés refroidis et une forte pression d'injection, ce qui rend ce système très proche du mode HCCI, mais, pour ce mode-ci, l'injection est réalisée après le PMH afin que la combustion se déroule dans la phase de détente [48;49]. Ce mode est alors à rapprocher de ce que l'on pourrait appeler du HCCI tardif,
- le mode UNIBUS, très proche du mode HCCI, caractérisé par ses deux injections précoces [50-52],
- et l'ancien mode PREDIC qui utilisait, quant à lui, deux injecteurs par chambre, placés de manière opposée afin de rendre le mélange le plus homogène possible [53;54]. Ce système est tombé en désuétude du fait de ses contraintes techniques,
- mais la liste n'est pas exhaustive et il existe de nombreux autres modes issus des modes de combustion HCCI et CAI.

I.2.2. Avantages et problématiques de la combustion LTC

De manière globale, ces différents modes de combustion "basses températures" possèdent les mêmes avantages mais aussi des problématiques proches.

I.2.2.1. Les avantages de la combustion LTC

I.2.2.1.a. Très faibles émissions de NO_X et de particules

La combustion LTC a pour principal atout de n'émettre que très peu de NO_X et de particules par rapport aux moteurs conventionnels. C'est d'ailleurs dans cette optique que ce nouveau mode de combustion a été développé [32;33;35-38;48;49;54].

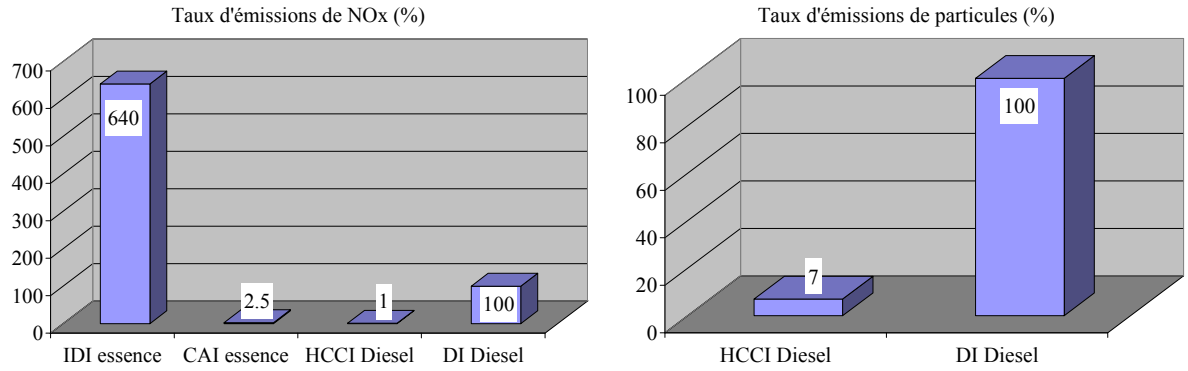


Figure I.2-3 : Comparaison des émissions de NOx et de particules entre les moteurs conventionnels et les moteurs LTC [35]

I.2.2.1.b. Un rendement proche des rendements de moteurs conventionnels

Le mode de combustion LTC ayant été aussi développé dans l'optique de diminuer la consommation de carburant des moteurs à allumage commandé, le moteur CAI permet d'obtenir un meilleur rendement que le moteur essence conventionnel.

Le mode HCCI, quant à lui, dégrade peu le bon rendement des moteurs Diesel conventionnels [35;43].

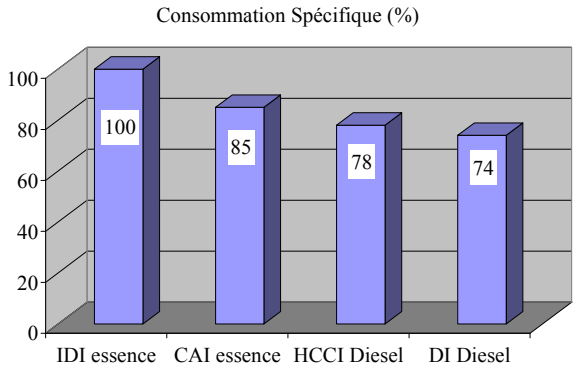


Figure I.2-4 : Comparaison de la consommation spécifique entre les moteurs conventionnels et les moteurs LTC [35;43]

I.2.2.2. Les problématiques de la combustion LTC

I.2.2.2.a. Une augmentation des émissions de HC et CO

Du fait de la modification du déroulement de la combustion vers une combustion "basses températures" plus homogène, les émissions de HC imbrûlés vont augmenter ainsi que celles de CO dans le cas de la combustion HCCI [35]. A contrario, le mode CAI s'avère bénéfique en terme d'émissions de CO par rapport à la combustion en moteur essence à injection indirecte, car il permet des mélanges air/carburant plus pauvres.

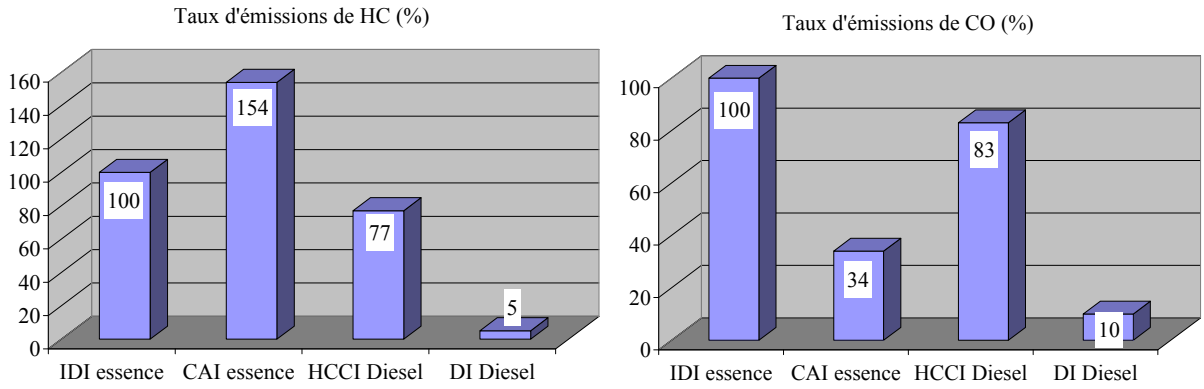


Figure I.2-5 : Comparaison des émissions de HC et de CO entre les moteurs conventionnels et les moteurs LTC [35]

I.2.2.2.b. Un domaine de fonctionnement limité

Le contrôle de la combustion LTC se basant en grande partie sur les cinétiques d'oxydation, il est parfois difficile de contrôler cette combustion dans les cas extrêmes. La combustion LTC n'est donc applicable que sur un domaine de fonctionnement restreint [55]. La combustion LTC est limitée à faible charge par une combustion incomplète (d'où alors une augmentation des émissions de HC et de CO) et à forte charge par un niveau de bruit important dû à des oscillations acoustiques et par de trop forts taux d'EGR (d'où des émissions de fumées élevées) [44;56-58] (Figure I.2-6).

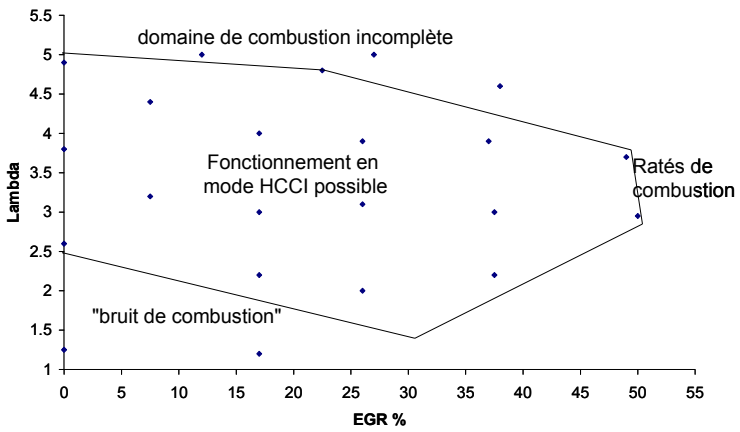


Figure I.2-6 : Domaine de fonctionnement possible en mode HCCI d'après Bhave et al. [56]

N.B. Lambda = 1/Φ

Ainsi, afin d'atteindre des niveaux de polluants assez bas, de nouveaux modes de combustion ont été développés. En outre, la combustion LTC a comme avantage de n'émettre que très peu de NO_X et de particules tout en conservant un bon rendement moteur et d'émettre une quantité raisonnable d'hydrocarbures imbrûlés et de CO. Toutefois, le mode de combustion LTC a l'inconvénient de ne pouvoir actuellement fonctionner que sur un domaine réduit. Afin de pouvoir étendre cette zone de fonctionnement, diverses idées ont été avancées telles qu'une formulation carburant plus adaptée, une meilleure maîtrise de l'EGR, un meilleur paramétrage des conditions moteur.

NB : Puisque le mode HCCI Diesel est le mode LTC le plus avancé et le plus proche d'un développement industriel, il a été décidé de se focaliser uniquement sur ce mode de combustion.

I.3. L'utilisation des gaz brûlés en combustion HCCI

Afin de réaliser une combustion homogène Diesel et conserver un rendement moteur élevé, un fort taux d'EGR est utilisé dans le but de retarder l'auto-inflammation jusqu'à une valeur proche du PMH, et de réaliser une combustion basse température. Il a été montré que, globalement, l'ajout de gaz brûlés permet de retarder l'initiation de la combustion, de diminuer la température au cours de la compression et de la combustion, et d'augmenter la durée de combustion [42;59-61] (Figure I.3-1). Actuellement, l'EGR est utilisée avec trois objectifs :

- diluer le mélange air/carburant, ce qui permet de retarder l'auto-inflammation selon le degré voulu,
- "préchauffer" les gaz à l'admission car les gaz brûlés réadmis sont légèrement plus chauds que les gaz frais,
- et faire varier la capacité calorifique du mélange air-carburant du fait de la présence de CO_2 et de H_2O présents dans les gaz brûlés (et qui ont un Cp différent de celui de l'air N_2-O_2).

Cependant, il s'avère que les gaz EGR pourraient aussi avoir un effet chimique pouvant influencer l'initiation et le déroulement de la combustion. Il est important de noter que les différents effets de l'EGR sont quasi indissociables, ce qui rend la gestion et l'optimisation de l'EGR, et à moindre importance les études de compréhension, complexes.

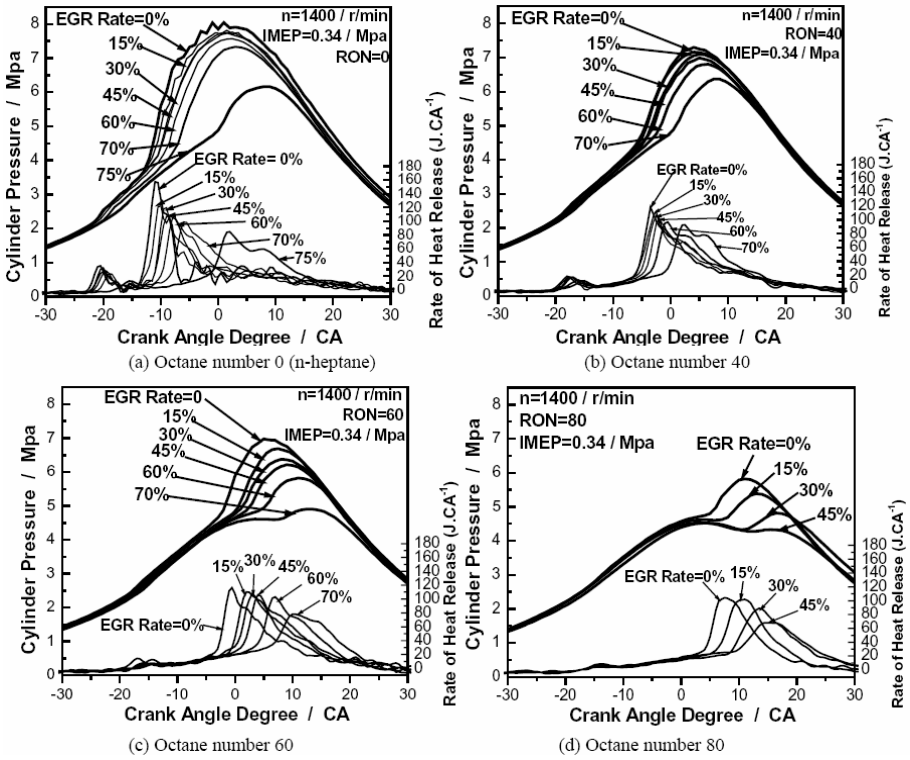


Figure I.3-1 : Influence du taux d'EGR sur l'initiation et le déroulement de la combustion, expériences, n-heptane, RON40, RON60, RON80 [61]

I.3.1. Un effet de dilution

L'effet de dilution provoqué par la présence de gaz recyclés est important. En effet, les gaz EGR contiennent moins d'oxygène que l'air ambiant, ce qui aboutit lors du mélange gaz frais – gaz brûlés à un appauvrissement de la teneur en oxygène car l'oxygène est alors remplacé par des molécules "neutres" telles que CO_2 ou H_2O. Cela entraîne alors une augmentation du délai d'auto-allumage (Figure I.3-2) et une diminution du pic de pression (Figure I.3-3) et de température [62-64].

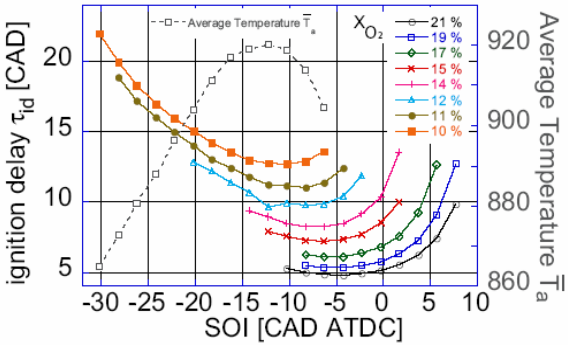


Figure I.3-2 : Effet de la concentration en O_2 sur le délai d'auto-inflammation, expériences, gazole [62]

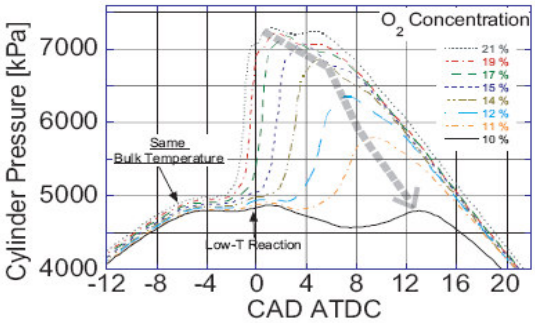


Figure I.3-3 : Effet de la dilution sur la pression cylindre, expériences, gazole [62]

I.3.2. Un effet de la variation de capacité calorifique

Comme des molécules de CO_2 et de H_2O sont présentes en quantité importante dans les gaz brûlés et que ces deux espèces ont une capacité calorifique supérieure à celle de l'air frais[3], leur présence va réduire la température lors de la compression et la combustion. L'évolution de la température durant le cycle moteur va donc s'en trouver modifiée. Cette combustion à des températures plus faibles va entraîner directement une baisse du niveau d'émission des NO_X.

I.3.3. Un effet de "préchauffe"

Afin de pouvoir utiliser de forts taux d'EGR, les gaz EGR sont, dans la plupart des cas, refroidis. En effet, le refroidissement de ces gaz permet de s'affranchir de problèmes de remplissage pouvant nuire au rendement moteur. Cependant, malgré un refroidissement important, les gaz EGR réadmis sont plus chauds que les gaz frais, d'où un effet de préchauffe. De plus, dans certains cas, du

fait de problèmes d'encrassement et de condensation, le choix retenu a été de peu refroidir les gaz EGR.

Cet effet de préchauffe entraîne une diminution du délai d'auto-inflammation (Figure I.3-4) et une diminution de la durée de combustion [37;42;60;64;65], ce qui n'est pas réellement désiré en mode HCCI, mais permet de créer un levier de contrôle supplémentaire sur la combustion.

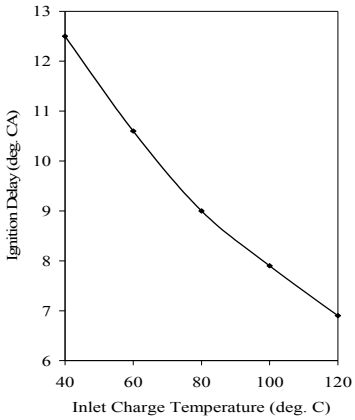


Figure I.3-4 : Influence de la température sur le délai d'auto-inflammation [65]

I.3.4. Un effet chimique ?

Comme les gaz EGR sont des produits de fin de combustion, la composition de ceux-ci est proche de celle des gaz d'échappement et diffère donc fortement des gaz frais à l'admission. Il s'avère que certaines espèces composantes de l'EGR sont réactives et peuvent avoir un effet sur la combustion. Il s'agit, entre autres, des NO_X, CO, CH_2O, et HC imbrûlés. De plus, il semblerait que l'effet de chaque espèce diffère, pouvant entraîner soit une inhibition de la combustion (comme l'effet global connu de l'EGR) soit une promotion. Ces phénomènes seront présentés plus en détail dans la section II.3.

Actuellement, les gaz brûlés sont surtout utilisés pour leur effet de dilution et leur effet thermodynamique. Or, il s'avère que les gaz brûlés ont une composition qui diffère totalement de la composition des gaz frais[4]. Les espèces composant les gaz brûlés sont, pour certaines, des espèces réactives pouvant influencer le mécanisme d'oxydation des hydrocarbures. Les gaz EGR pourraient ainsi avoir un effet chimique venant soit renforcer l'effet connu de l'EGR, soit l'atténuer, permettant ainsi une nouvelle voie d'investigation dans le contrôle de la combustion HCCI. C'est pourquoi l'objectif de cette thèse est d'étudier l'influence de la composition chimique des gaz brûlés sur l'initiation et le déroulement de la combustion HCCI ; mais aussi de comprendre les mécanismes pouvant influencer cette composition dans l'optique, in fine, de pouvoir mieux contrôler la combustion HCCI à travers une composition maîtrisée des gaz brûlés.

[3] *$Cp(air)=29.2\ J.mol^{-1}.K^{-1}$, $Cp(CO_2)=60\ J.mol^{-1}.K^{-1}$ et $Cp(H_2O)=54\ J.mol^{-1}.K^{-1}$*
[4] *La composition des gaz frais prise comme modèle et supposée révélatrice de la composition de l'air ambiant est définie en annexe.*

I.4. Objectifs de la thèse

Cette thèse s'inscrit dans le cadre de l'une des priorités stratégiques de l'IFP[5] : "Véhicules Économes". Une meilleure maîtrise de la combustion HCCI semble possible à travers le choix d'une technologie et d'un carburant adapté. Cependant, l'EGR semblerait pouvoir aussi avoir un rôle important dans l'amélioration de ce mode à travers son effet chimique sur la combustion. La composition des gaz EGR dépendant de la formulation du carburant et des mécanismes réactionnels mis en jeu, cette thèse s'inscrit au sein d'un partenariat entre le département "Carburants, Lubrifiants et Émissions" de l'IFP, ICARE[6] (Institut de Combustion Aérothermique, Réactivités et Environnement – CNRS – Orléans) et l'ANRT[7] (Association Nationale de la Recherche Technique – Paris) et a été effectuée afin d'apporter une meilleure compréhension de cette chimie, provenant des gaz brûlés, influençant la combustion, mais aussi afin de dégager des axes de formulation pour obtenir un carburant mieux adapté au mode HCCI.

Le travail de cette thèse intitulée : "Impact des propriétés des gaz d'échappement recyclés sur l'initiation et le déroulement de la combustion : caractérisation paramétrique de la réactivité de l'EGR" s'inscrit ainsi dans cette problématique : analyser et comprendre les interactions entre gaz frais et gaz brûlés en fonction des propriétés des gaz d'échappement recyclés, notamment composition et température, et l'impact de ceux-ci sur le contrôle d'une combustion à fort taux d'EGR.

La première partie de ce mémoire sera tout d'abord constituée d'un bref rappel sur la chimie d'oxydation des hydrocarbures et plus particulièrement les mécanismes d'oxydation des alcanes, des alcènes et des aromatiques ainsi que les mécanismes de formation de polluants non réglementés. Il sera suivi par un état de l'art sur les paramètres du moteur influençant la combustion HCCI. Pour finir, nous nous intéresserons aux connaissances actuelles sur la chimie réactionnelle de certaines espèces connues constituantes de l'EGR.

Dans la seconde partie, sera établie une présentation détaillée des dispositifs expérimentaux utilisés, c'est-à-dire un moteur HCCI monocylindre et un réacteur auto-agité par jets gazeux. Pour ces deux dispositifs seront abordés leur principe de fonctionnement, leurs caractéristiques, leur répétabilité mais aussi leurs limites d'exploitation des résultats.

La troisième partie, la plus importante, sera consacrée aux résultats expérimentaux liés à l'impact chimique des gaz recyclés sur l'initiation et le déroulement de la combustion. L'analyse de cette influence se déroulera en plusieurs parties dépendantes les unes des autres, mais qui seront présentées de manière dissociée par souci de clarté. Sera abordée tout d'abord l'influence des

[5] *Site Web de l'IFP disponible sous: http:/www.ifp.fr/*
[6] *Site Web du laboratoire ICARE - LCSR: http://www.cnrs-orleans.fr/~weblcsr/*

[7] *Site Web de l'association ANRT: http://www.anrt.asso.fr/*

paramètres de réglages du moteur (richesse, PMI (Pression Moyenne Indiquée) et température admission) et de la formulation du carburant employé sur cette composition des gaz brûlés. Ensuite, un chapitre sera consacré à la composition réelle des gaz recyclés avant leur réadmission mais aussi leur évolution au sein du circuit de recirculation. Celui-ci sera suivi par l'étude de l'influence des espèces composantes des gaz recyclés sur l'initiation et le déroulement de la combustion. Cette troisième partie se conclura par une discussion sur le potentiel réel de contrôle de la combustion HCCI par l'effet chimique des gaz brûlés recyclés.

Le dernier chapitre présentera une conclusion sur les résultats obtenus. Il proposera aussi des perspectives de recherche afin d'approfondir les méthodes de contrôle de la combustion HCCI par la recirculation de gaz brûlés étudiés ici.

II

État de l'art sur la chimie d'oxydation des hydrocarbures, la combustion en mode HCCI et la chimie réactionnelle de l'EGR

Table des matières du chapitre II

I.1. Chimie des hydrocarbures 39

I.1.1. Familles d'hydrocarbures 39

I.1.1.1. Les alcanes (paraffines) 39

I.1.1.1.a. Les n-paraffines 39

I.1.1.1.b. Les isoparaffines 40

I.1.1.2. Les cyclo-alcanes (naphtènes) 40

I.1.1.3. Les alcènes (oléfines) 41

I.1.1.4. Les alcynes (acétyléniques) 41

I.1.1.5. Les aromatiques 41

I.1.1.6. Dérivés d'hydrocarbures 43

I.1.1.6.a. Les alcools 43

I.1.1.6.b. Les éthers 43

I.1.1.6.c. Les esters 43

I.1.1.6.d. Les aldéhydes et cétones 44

I.1.2. Schémas d'oxydation des hydrocarbures 45

I.1.2.1. Les différents domaines de températures 45

I.1.2.2. Schéma d'oxydation des alcanes 46

I.1.2.2.a. Mécanisme de basses températures 46

I.1.2.2.b. Mécanisme d'oxydation dans le domaine NTC 47

I.1.2.2.c. Mécanisme de hautes températures 48

I.1.2.3. Schéma d'oxydation des alcènes 49

I.1.2.3.a. Mécanisme de basses températures 50

I.1.2.3.b. Mécanisme d'oxydation dans le domaine NTC 51

I.1.2.3.c. Mécanisme de hautes températures 51

I.1.2.4. Schéma d'oxydation des aromatiques 52

I.1.2.4.a. Mécanisme à températures basses et intermédiaires 52

I.1.2.4.b. Mécanisme de hautes températures 52

I.1.3. Formation de polluants non réglementés 55

I.1.3.1. Formation des aldéhydes et des cétones 55

I.1.3.1.a. La formation des aldéhydes 55

I.1.3.1.b. La formation des cétones 55

I.1.3.2. Formation des HAP 56

I.1.4. Délai d'auto-inflammation et mesures 58

I.1.4.1. Le délai d'auto-inflammation 58

I.1.4.2. Les indices d'octane 59

I.1.4.3. Les indices de cétane 60

I.2. Paramètres moteur influençant la combustion HCCI 62

I.2.1. Influence de la richesse 62

I.2.1.1. Influence sur le délai d'initiation 62

I.2.1.2. Influence sur le déroulement de la combustion et le dégagement de chaleur 63

I.2.2. Influence du régime moteur 63

I.2.2.1. Influence sur l'initiation de la combustion 63

I.2.2.2. Influence sur le dégagement d'énergie et la durée de combustion 64

I.2.3. Influence de la température d'admission 65

I.2.3.1. Influence sur l'initiation de la combustion 65

I.2.3.2. Influence sur le dégagement d'énergie et le déroulement de la combustion 65

I.2.4. Influence du taux de compression 66

I.2.4.1. Influence sur l'initiation de la combustion 67

I.2.4.2. Influence sur le déroulement de la combustion et le dégagement d'énergie 67

I.3. La chimie de l'EGR 68

I.3.1. La composition des gaz brûlés recyclés 68

I.3.2. Impact des espèces inertes : CO_2, N_2 et H_2O 68

I.3.3. Impact de CO 69

I.3.3.1. Mécanisme d'oxydation de CO 69

I.3.3.2. Impact de CO sur la combustion 69

I.3.4. Impact des NO_X 71

I.3.4.1. Mécanisme réactionnel de NO 71

I.3.4.1.a. Régime des basses températures 71

I.3.4.1.b. Régime des températures intermédiaires et hautes températures 71

I.3.4.2. Impact de la présence de NO à basse température 71

I.3.4.3. Impact de la présence de NO à haute température 72

I.3.4.4. Impact de la présence de NO sur une combustion en moteur 72

I.3.4.5. Impact de la présence de NO_2 sur une combustion en moteur 73

I.3.5. Impact du formaldéhyde CH_2O 74

I.3.5.1. Mécanisme d'oxydation du formaldéhyde 74

I.3.5.2. Impact de la présence de formaldéhyde sur la combustion 74

I.3.6. Impact des hydrocarbures imbrûlés 76

I.3.6.1. Impact de l'ajout de méthane 76

I.3.6.2. Impact de l'ajout d'hydrocarbures plus complexes 77

I.4. Conclusion 79

Ce chapitre a pour objectif de synthétiser les connaissances actuelles sur la chimie des hydrocarbures ainsi qu'à l'oxydation de ceux-ci, la combustion en mode HCCI et la chimie des gaz brûlés recyclés. Ce chapitre est constitué d'une brève synthèse des notions de base en chimie des carburants et des mécanismes d'oxydation des hydrocarbures. Un état de l'art sur l'influence des paramètres moteur sur l'initiation et le déroulement de la combustion HCCI ainsi que sur les émissions à l'échappement, complété ensuite par celui sur les interactions des gaz brûlés avec les gaz frais et le carburant termine ce chapitre.

II.1. Chimie des hydrocarbures

Les hydrocarbures sont par définition exclusivement composés d'atomes de carbone et d'hydrogène. Mais on trouve également, au sein de certains de ces composés, des hétéro-atomes (O, S, N). Dans la suite, il ne sera plus fait de distinction dans le terme "hydrocarbures" sur le fait qu'ils contiennent ou non des hétéro-atomes (O, S, N).

II.1.1. Familles d'hydrocarbures

Il existe de nombreuses variétés d'hydrocarbures car les atomes de carbone peuvent s'assembler en de multiples combinaisons. Les hydrocarbures peuvent cependant être classés en deux grandes familles *:* les hydrocarbures saturés et les hydrocarbures insaturés.

Les *hydrocarbures saturés* sont constitués de molécules ne possédant pas de double ou triple liaison. Cette famille est constituée des alcanes (dits paraffines dans le monde pétrolier) et des cyclo-alcanes (dits naphtènes). Les *hydrocarbures insaturés* sont, quant à eux, constitués de molécules contenant au moins une double ou triple liaison ou un cycle benzénique. Cette famille est constituée, en partie, des alcènes (dits oléfines), des alcynes (dits acétyléniques) et des aromatiques.

II.1.1.1. Les alcanes (paraffines)

Les paraffines sont des hydrocarbures constitués d'enchaînement d'atomes de carbone saturés par l'hydrogène. Les paraffines sont à chaîne ouverte (non cyclique) et peuvent être soit linéaires : les n-paraffines, soit ramifiées *:* les iso-paraffines.

II.1.1.1.a. Les n-paraffines

Une n-paraffine est une paraffine où chaque atome de carbone est lié au maximum à deux atomes de carbone. Cependant, comme les atomes de carbone conduisent à des structures "tétragonales", cet alcane "linéaire" présente une configuration de sa chaîne carbonée "en zigzag".

Prises individuellement, à une température de 15°C et à 1atm, les n-paraffines sont *:*

- à l'état gazeux si la chaîne carbonée contient 4 atomes de carbone au plus (de C_1 à C_4),
- à l'état liquide de C_5 à C_{16},
- à l'état solide au-delà de 16 atomes de carbone dans la chaîne.

Cette propriété est importante car elle impacte la tenue au froid des carburants contenant une grande proportion de n-paraffines. De plus, à même nombre d'atomes de carbone dans la chaîne carbonée, le délai d'auto-inflammation des n-paraffines est beaucoup plus court que celui des autres hydrocarbures du fait de leur structure linéaire. Il est aussi important de noter que le délai d'auto-inflammation sera d'autant plus court que la chaîne carbonée est longue (par exemple, le méthane a un indice d'octane RON[8] (Research Octane Number) de 107, le n-butane a un RON de 95, tandis que le n-heptane a un RON de 0).

II.1.1.1.b. Les isoparaffines

Une isoparaffine est une paraffine à laquelle un des atomes d'hydrogène a été remplacé par un groupement alkyle, un des atomes de carbone se trouve alors lié avec 3 voire 4 autres atomes de carbone. La structure de cet alcane confère à l'isoparaffine des propriétés physiques différentes de celles de la n-paraffine correspondante. Elles ont un comportement différent lors de la combustion (indices d'octane et de cétane différents de ceux des n-paraffines) avec un délai d'auto-inflammation beaucoup plus élevé (Tableau II.1-1) et une meilleure tenue au froid. En effet, elles restent à l'état liquide à température beaucoup plus basse que les n-paraffines.

Tableau II.1-1 : Indice d'octane du n-pentane, isopentane, n-octane, isooctane

	RON
n-pentane	62
isopentane	≈100
n-octane	-10
isooctane	100

II.1.1.2. Les cyclo-alcanes (naphtènes)

Les hydrocarbures naphténiques se caractérisent par la présence d'au moins un cycle saturé comportant le plus souvent 5 ou 6 atomes de carbone (type cyclopentane ou cyclohexane).

Comparés aux paraffines, les hydrocarbures naphténiques possèdent les propriétés suivantes :

- température d'ébullition un peu plus élevée à même nombre d'atomes de carbone (Tableau II.1-2),
- densité plus élevée (Tableau II.1-2),
- meilleure tenue au froid,
- teneur en hydrogène plus faible (rapport H/C plus faible),
- délai d'auto-inflammation plus long que pour les n-paraffines (Tableau II.1-2).

[8] *La notion d'indice d'octane est présentée dans la section II.1.4.2.*

Tableau II.1-2 : Température d'ébullition, densité et indice d'octane du n-pentane, cyclopentane, n-hexane, cyclohexane

	température d'ébullition	densité	RON
n-pentane	36°C	0,626	62
cyclopentane	47-49°C	0,748	101
n-hexane	69°C	0,659	25
cyclohexane	80-81°C	0,779	97

II.1.1.3. Les alcènes (oléfines)

Les oléfines sont caractérisées par la présence d'au moins une liaison double dans leur structure. Il existe trois catégories d'oléfines : les oléfines à chaîne linéaire, les oléfines à chaîne ramifiée (isooléfines) et les oléfines cycliques (cyclooléfines).

Ces hydrocarbures n'existent pas à l'état naturel dans les pétroles bruts ou les gaz naturels. Ces hydrocarbures sont créés au cours du raffinage des produits pétroliers par la cassure de paraffines plus longues. Leurs caractéristiques de densité et de température d'ébullition sont assez proches de celles des n-paraffines (Tableau II.1-3). Cependant, elles diffèrent du fait que les oléfines ont des propriétés médiocres quant à la résistance à l'oxydation dues à la réactivité chimique apportée par la présence de doubles liaisons.

Tableau II.1-3 : Densité et température d'ébullition du n-pentane, 1-pentène, n-octane, et 1-octène

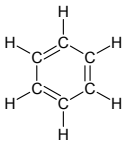
	densité	température d'ébullition
pentane	0,626	36°C
1-pentène	0,640	29-31°C
octane	0,703	125-126°C
1-octène	0,715	122-123°C

II.1.1.4. Les alcynes (acétyléniques)

Les acétyléniques sont caractérisées par la présence d'au moins une liaison triple dans leur structure. Les acétyléniques n'entrent que très rarement dans la formulation des carburants, mais sont souvent présents dans les gaz d'échappement (tels que l'acétylène et le méthyl-acétylène).

II.1.1.5. Les aromatiques

Les aromatiques sont des hydrocarbures insaturés comportant au moins un cycle benzénique. Le benzène, C_6H_6, est une molécule cyclique constituée de 6 atomes de carbone conventionnellement reliés par des liaisons doubles délocalisées.



Benzène

Dans le cas des molécules aromatiques, il n'y a pas de véritable double liaison entre deux atomes de carbone donnés, mais plutôt un vaste nuage électronique réparti équitablement entre tous les atomes de carbone. En effet, dans ce cas particulier, chaque électron n'est pas rattaché spécifiquement à un atome ou une liaison, mais est délocalisé sur tout l'anneau, ce qui entraîne souvent la représentation suivante du cycle benzénique *:*

Ces structures, solides et cycliques, se caractérisent par une très grande stabilité thermique et un comportement réfractaire au craquage. De plus, comparés aux paraffines et aux naphtènes, les aromatiques présentent les caractéristiques suivantes *:*

- températures d'ébullition proches de celles des naphtènes (la température d'ébullition du cyclohexane et du benzène étant de 80°C),
- densité très élevée,
- rapport H/C faible,
- délai d'auto-inflammation souvent élevé et plus long en comparaison avec les isoparaffines correspondantes (le RON de l'isooctane étant de 100, et celui du xylène de 117).

Ainsi, il existe différentes familles d'hydrocarbures pouvant entrer dans la formulation des carburants automobiles. Ces différences dans la constitution chimique (Tableau II.1-4) vont entraîner des différences en combustion, et donc une utilisation en combustion essence ou Diesel plus ou moins propice.

Tableau II.1-4 : *Récapitulatif des différentes propriétés chimiques des familles d'hydrocarbures*

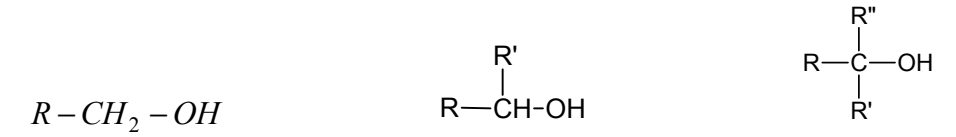
	Paraffines normales	Paraffines ramifiées	Naphtènes	Oléfines	Aromatiques
Masse volumique à l'état liquide	faible	faible	moyenne	faible	élevée
Rapport H/C	élevé	élevé	moyen	moyen	faible
Tenue au froid	mauvaise	généralement assez bonne	généralement bonne	bonne	généralement bonne

II.1.1.6. Dérivés d'hydrocarbures

A partir des hydrocarbures, divers composés organiques oxygénés simples peuvent se former tels que les alcools, les éthers, les esters, mais aussi les aldéhydes et les cétones.

II.1.1.6.a. Les alcools

Ils peuvent être utilisés pour la formulation des essences commerciales à des teneurs variables (10% aux Etats-Unis, 22% au Brésil, etc.). Les alcools ont pour formule R-OH, mais il en existe de trois types selon la place de la fonction OH *:*



alcools primaires alcools secondaires alcools tertiaires

Les alcools présentent de très hauts indices d'octane (par exemple, le RON de l'éthanol est de 120). Les alcools font actuellement l'objet de nombreuses études du fait du développement des biocarburants : le méthanol provenant en grande partie du gaz naturel, et l'éthanol de la biomasse.

II.1.1.6.b. Les éthers

Les éthers sont des hydrocarbures obtenus par réaction d'éthérification entre un alcool et de l'isobutène. A l'heure actuelle, seuls les éthers issus du méthanol (MTBE = Methyl Tertio Butyl Ether) et de l'éthanol (ETBE = Ethyl Tertio Butyl Ether) ont fait l'objet d'études en tant que composant du carburant.

Les éthers ont la particularité d'avoir des indices d'octane très élevés, proches de ceux des alcools (par exemple le RON de l'éthanol est de 120 tandis que celui de l'ETBE est d'environ 117), et ne présentent pas de problème de démixtion lorsqu'ils sont incorporés dans des mélanges, à l'instar des alcools.

Les éthers sont actuellement autorisés dans la composition du carburant, le MTBE et l'ETBE pouvant entrer dans la composition des essences avec une limite de 15% en volume (au 1/02/2007).

II.1.1.6.c. Les esters

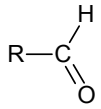
Les esters sont des hydrocarbures obtenus par réaction d'estérification entre des triglycérides et des alcools. Les esters sont actuellement développés en tant qu'alternative à l'huile végétale brute pour une utilisation en tant que biocarburant.

En effet, les esters présentent des caractéristiques à la combustion proches des gazoles, tout en ayant de bonnes caractéristiques à froid.

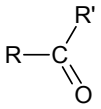
Les esters méthyliques d'acide gras sont actuellement autorisés dans la composition des gazoles mais leurs teneurs volumiques ne doivent pas être supérieures à 7% (depuis le 1/01/2008).

II.1.1.6.d. Les aldéhydes et cétones

Les aldéhydes et cétones n'entrent pas dans la composition des carburants mais peuvent être détectés en faible teneur dans les gaz d'échappement et sont considérés comme des polluants du fait de leurs effets néfastes sur la santé [66], même s'ils ne sont pas encore à l'heure actuelle réglementés. Les aldéhydes sont, à l'origine, des composés carbonés dont le groupe final CH_3 a été remplacé par un groupe CHO. Les aldéhydes sont de la forme $C_nH_{2n}O$.



aldéhydes



cétones

La spécificité des aldéhydes est qu'au moins un atome d'hydrogène est lié au groupe carbonyle (C=O). La fonction aldéhyde doit alors nécessairement occuper une position terminale. Dans les cétones, le groupe carbonyle est relié à deux atomes de carbone, il s'ensuit que la cétone la plus simple contient trois atomes de carbone et que la fonction cétone fait toujours partie intégrante de la chaîne hydrocarbonée.

II.1.2. Schémas d'oxydation des hydrocarbures

Le fonctionnement des moteurs à combustion interne est basé sur la récupération de l'énergie issue de la combustion des carburants. Ce phénomène est contrôlé, entre autres, par la cinétique chimique, il est donc important de comprendre les schémas d'oxydation des carburants. Cependant, selon la nature chimique des hydrocarbures utilisés, les schémas d'oxydation vont légèrement différer, entraînant des intermédiaires et des produits de réaction distincts. Les alcanes étant incorporés en forte proportion dans les carburants, ces molécules ont fait l'objet de nombreuses études. Le schéma d'oxydation de ces dernières sera ainsi plus détaillé que celui des alcènes et des aromatiques.

II.1.2.1. Les différents domaines de températures

Il est important de noter que le processus d'oxydation diffère selon le domaine de température. Théoriquement, on distingue 3 domaines : le domaine de "flamme froide", la zone de coefficient négatif de température et le domaine des hautes température. Ces domaines sont très variables selon la pression et la nature de l'hydrocarbure. En effet, on peut distinguer ces 3 domaines pour l'oxydation des n-alcanes à partir du C_3 [10] ainsi que pour les alcènes ; pour ce qui a trait aux alcanes ramifiées [67] et aux aromatiques [10], l'oxydation se déroule surtout à hautes températures. Il est donc important de signaler que les mécanismes cinétiques et donc aussi les schémas d'oxydation diffèrent selon le carburant étudié.

Ces trois domaines de températures correspondent à des mécanismes cinétiques différents qui entraînent une modification des schémas d'oxydation (Figure II.1-1) *:*

- la zone de "flamme froide" correspond à une première phase d'oxydation à basse température (entre 500 et 800K) ; la "flamme froide" est visible en combustion moteur par la formation de formaldéhyde [68;69],
- la zone dite zone de coefficient négatif de température ou Negative Temperature Coefficient (NTC) correspond à une baisse de réactivité tandis que la température augmente. Cette zone correspond à des températures intermédiaires entre 650K et 800K,
- et le domaine des hautes températures qui correspond à une reprise de la réactivité, entraînant une oxydation de nouveau rapide dans un domaine de températures plus élevées (>800K) ; la combustion se déroulant à ces températures est appelée communément "flamme chaude" et est visible avec la formation de radicaux OH° en combustion moteur [68;69].

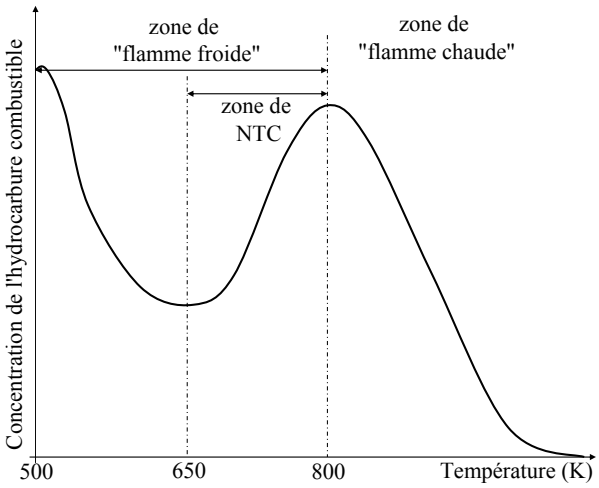


Figure II.1-1 : *Domaines des différentes phases d'oxydation en fonction de la température*

II.1.2.2. Schéma d'oxydation des alcanes

Les mécanismes d'oxydation des alcanes ont fait l'objet de nombreuses études, et donc sont assez bien établis et très souvent décrits dans la littérature [10;70-79].

II.1.2.2.a. Mécanisme de basses températures

L'oxydation se produisant dans le domaine de basses températures est relativement lente et faiblement exothermique. Le processus d'amorçage prépondérant dans le domaine des basses températures est l'arrachage d'un atome d'hydrogène de la molécule d'hydrocarbure RH par une molécule de dioxygène pour former un radical alkyle R° et un radical hydroperoxyle HO_2° (Réaction II.1-1).

Réaction II.1-1 : $RH + O_2 \rightarrow R^{\circ} + HO_2^{\circ}$

Les radicaux alkyles ainsi formés peuvent ensuite réagir avec O_2 pour former des radicaux peroxyalkyles (Réaction II.1-2). Ces radicaux peroxyalkyles peuvent ensuite soit s'isomériser par transfert d'un atome d'hydrogène du groupement alkyle à l'atome d'oxygène qui porte un électron célibataire (Réaction II.1-3 *:* cette réaction est souvent la réaction majoritaire parmi les deux soumises), soit réagir avec un autre hydrocarbure en présence (Réaction II.1-4).

Réaction II.1-2 : $R^{\circ} + O_2 \rightarrow RO_2^{\circ}$

Réaction II.1-3 : $RO_2^{\circ} \rightarrow QOOH^{\circ}$

Réaction II.1-4 : $RO_2^{\circ} + XH \rightarrow ROOH + X^{\circ}$

La molécule ROOH de la Réaction II.1-4 est un agent de branchement dit "dégénéré" car sa formation donne lieu à des ramifications dites "dégénérées" puisqu'il s'écoule un certain laps de temps entre le moment où naît l'agent de branchement et le moment où il engendre des chaînes secondaires.

Toutes ces espèces porteuses d'une ou de plusieurs fonctions hydroperoxyles réagissent par rupture de la liaison O-OH suivie d'une décomposition en espèces de petites tailles.

Le radical $QOOH^{\circ}$ de la Réaction II.1-3 peut quant à lui réagir selon différentes voies dépendantes de la position[9] du groupement hydroperoxyle -OOH sur le radical $QOOH^{\circ}$. Ainsi, si le site radicalaire est en α par rapport au groupement -OOH alors la réaction est du type[10] Réaction II.1-5, si le site est en β alors la réaction est du type[11] Réaction II.1-6, et pour toutes les autres positions possibles du groupement -OOH, alors la rupture de la liaison O-O entraîne la formation d'éthers cycliques (Réaction II.1-7).

Réaction II.1-5 : $\alpha QOOH^{\circ} \rightarrow alcène + HO_2^{\circ}$

Réaction II.1-6 : $\beta QOOH^{\circ} \rightarrow alcène + aldéhyde + OH^{\circ}$

Réaction II.1-7 : $QOOH^{\circ} \rightarrow QO + OH^{\circ}$

Ce radical $QOOH^{\circ}$ peut aussi réagir avec une molécule de dioxygène qui par isomérisation, puis par décomposition, conduit à une ramification dégénérée des chaînes (Mécanisme II.1-1).

Mécanisme II.1-1 : $QOOH^{\circ} + O_2 \rightarrow O_2QOOH^{\circ} \rightarrow HOOQ'OOH^{\circ} \rightarrow OQ'O^{\circ} + 2OH^{\circ}$

Ainsi, l'oxydation des alcanes dans le domaine des basses températures est régie par un mécanisme de réactions en chaîne consommatrices en carburant et productrices de radicaux OH° qui eux-mêmes vont contribuer à la consommation d'hydrocarbures par la réaction suivante :

Réaction II.1-8 : $RH + OH^{\circ} \rightarrow R^{\circ} + H_2O$

II.1.2.2.b. <u>Mécanisme d'oxydation dans le domaine NTC</u>

Cette phase de transition entre les basses et les hautes températures est caractérisée par une évolution de la réactivité : la vitesse de réaction diminue tandis que la température augmente.

---

[9] *Les lettres α, β, γ, ... servent à situer la position de l'électron libre. Les positions sont nommées comme suit :*

$$HO-O-CH_2-\overset{\alpha}{CH^{\circ}}-CH_2-CH_2-...$$

$$HO-O-CH_2-CH_2-\overset{\beta}{CH^{\circ}}-CH_2-...$$

[10] *Si le site radicalaire est en α, la molécule va se casser entre O et CH_2, afin de créer un radical $HO_2°$, tandis que l'électron libre dû à la cassure de cette liaison va se lier avec le site radicalaire afin de créer une double liaison C=C.*

$$HO-\underline{O}-CH_2-CH-CH_2-CH_2-...$$

[11] *Si le site radicalaire est en β, la molécule va se casser entre les 2 premiers CH_2-CH_2, afin de compléter la vacance du CH. La molécule va alors se casser au niveau du HO-O afin de compléter la vacance nouvellement créée au niveau du premier CH_2. Il va y avoir ainsi création d'un radical OH°, d'un formaldéhyde HCHO (et par extrapolation un aldéhyde dans le cas des sites radicalaires en γ, δ, ...) et d'un alcène par la création de la double liaison C=C.*

$$HO-\underline{O}-CH_2-CH_2-CH-CH_2-...$$

L'équilibre de la réaction de ramification (Réaction II.1-2) est déplacé au profit de la Réaction II.1-9 suivie de la Réaction II.1-10.

Réaction II.1-9 : $R^{\circ} + O_2 \rightarrow alcène + HO_2^{\circ}$

Réaction II.1-10 : $2HO_2^{\circ} \rightarrow H_2O_2 + O_2$

Cette baisse de réactivité est donc due :

- aux réactions de ramification à basse température qui disparaissent au profit de réactions dites linéaires,
- au radical formé HO_2° qui est moins réactif que le radical OH° et tend à se recombiner via la Réaction II.1-10.

II.1.2.2.c. <u>Mécanisme de hautes températures</u>

A partir de 800K, la réactivité augmente à nouveau grâce à un nouveau processus de ramification : le HO_2°, présent par la Réaction II.1-9, est propice à la formation de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 par la Réaction II.1-11 et la Réaction II.1-12 qui est elle-même une source de production de OH° (Réaction II.1-13).

Réaction II.1-11 : $RH + HO_2^{\circ} \rightarrow H_2O_2 + R^{\circ}$

Réaction II.1-12 : $2HO_2^{\circ} \rightarrow H_2O_2 + O_2$

Réaction II.1-13 : $H_2O_2 + M \rightarrow 2OH^{\circ} + M$

Le processus d'amorçage à haute température est la réaction de rupture unimoléculaire des radicaux alkyles se décomposant en alcènes et en petits radicaux tels que H° et CH_3° (*Réaction II.1-14*) par rupture de la liaison entre deux atomes de carbone ou entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène.

Réaction II.1-14 : $R^{\circ}(+M) \rightarrow R'^{\circ} + \ alcène \quad (+M)$

Pitz et Westbrook [74] considèrent que le radical méthyle, peu réactif, participe plutôt aux processus de terminaison tandis que H° participe à de nombreuses étapes d'amorçage et de branchement. Les radicaux H° sont ainsi consommés par une voie importante de ramification (Réaction II.1-15).

Réaction II.1-15 : $H^{\circ} + O_2 \rightarrow OH^{\circ} + O$

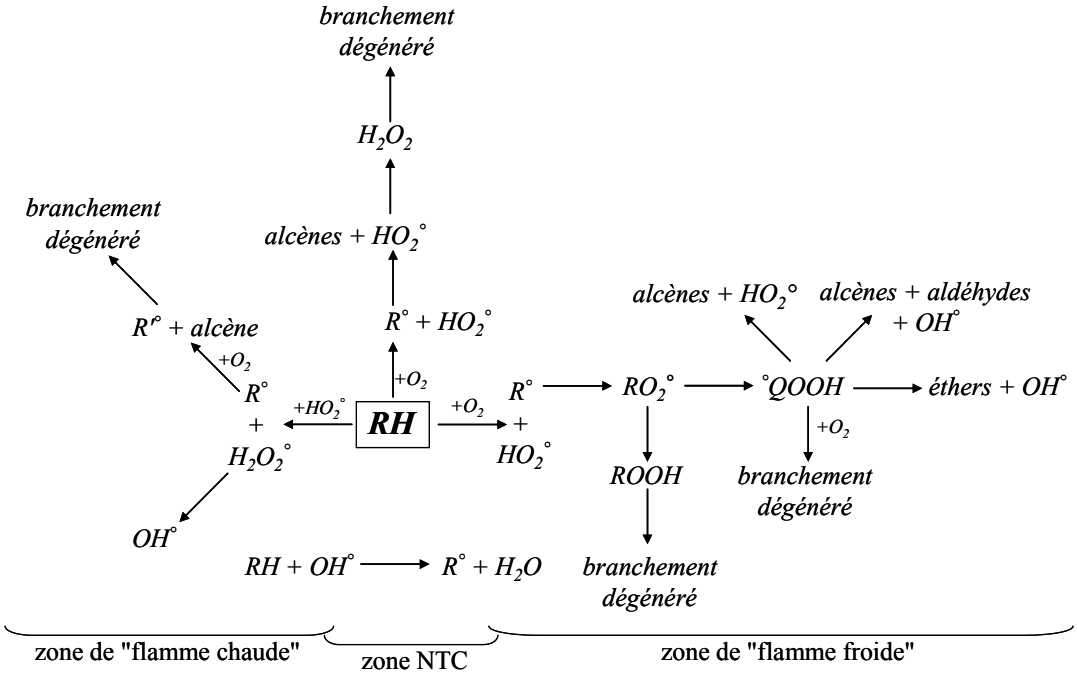
L'addition de H° sur la molécule de dioxygène peut produire aussi un radical hydroperoxyle qui, par transfert d'un atome d'hydrogène avec le réactif, forme l'agent de branchement dégénéré H_2O_2

[71], qui se décompose rapidement en deux radicaux OH° pour des températures supérieures à 800K (Mécanisme II.1-2).

Mécanisme II.1-2 :

$$H^{\circ} + O_2(+M) \rightarrow HO_2^{\circ}(+M)$$
$$HO_2^{\circ} \xrightarrow{+RH} H_2O_2 \rightarrow 2OH^{\circ}$$

Le schéma général de l'oxydation des alcanes est ainsi défini. Les différents processus élémentaires mis en oeuvre dans les séquences d'amorçage et de propagation peuvent alors être synthétisés par le mécanisme suivant :



Mécanisme II.1-3 : Mécanisme d'oxydation des alcanes (d'après [80]*)*

II.1.2.3. Schéma d'oxydation des alcènes

L'étude des mécanismes d'oxydation des alcènes est assez complexe et a été surtout réalisée sur les alcènes légers tels que : propylène [75;81;82], isobutène [83;84], 1-butène [85] et pentène [86-88]. Cependant, quelques études récentes se sont focalisées sur l'oxydation des hexènes [80;89;90] afin de pouvoir généraliser ou non les mécanismes globaux d'oxydation. Dans ce paragraphe seront ainsi présentés les mécanismes d'oxydation généralisés.

Globalement, l'oxydation des alcènes se déroule de manière similaire à l'oxydation des alcanes, i.e. se distingue par trois domaines d'oxydation différente représentant la "flamme froide", le NTC et l'oxydation à hautes températures, mais les réactions principales d'oxydation ne mettent pas en jeu les mêmes réactifs et n'aboutissent pas aux mêmes produits de réaction.

NB : Dans la suite de cette section, Y° symbolisera tous les radicaux allyliques possibles issus de la transformation de l'hydrocarbure d'origine.

II.1.2.3.a. Mécanisme de basses températures

Les grandes différences entre l'oxydation des alcanes et des alcènes sont dues à la présence de la double liaison dans les alcènes.

L'existence d'une insaturation permet l'addition sur l'alcène de petits radicaux tels que H°, HO_2°, CH_3° et surtout OH°. A basse température, ce dernier donne naissance à un $^{\circ}ROH$ (Réaction II.1-16), qui après addition d'oxygène sur le radical, est à l'origine soit d'une nouvelle voie de propagation dégénérée par la création d'un nouveau mécanisme (Mécanisme II.1-4) soit de la formation d'éthers cycliques avec une fonction hydroxyle (Mécanisme II.1-5).

Réaction II.1-16 : $alcène + OH^{\circ} \rightarrow {}^{\circ}ROH$

Mécanisme II.1-4 :

$$^{\circ}ROH + O_2 \rightarrow {}^{\circ}OOROH \rightarrow {}^{\circ}ROHOOH$$
$$^{\circ}ROHOOH + O_2 \rightarrow HOOROO + OH^{\circ}$$
$$HOOROO \rightarrow ORO^{\circ} + HO_2^{\circ} \rightarrow branchement\ \ dégénéré$$

Mécanisme II.1-5 : $^{\circ}ROH + O_2 \rightarrow {}^{\circ}OOROH \rightarrow R'OOH + OH^{\circ}$

La réaction à basse température de l'alcène avec HO_2° va donner naissance à un radical $^{\circ}QOOH$ qui, par un enchaînement de réactions, va conduire, comme dans le cas des alcanes, à une ramification dégénérée des chaînes (Mécanisme II.1-6) ou à une production d'éthers cycliques (Réaction II.1-7).

Mécanisme II.1-6 :

$$RH + HO_2^{\circ} \rightarrow {}^{\circ}QOOH$$
$$^{\circ}QOOH + O_2 \rightarrow {}^{\circ}O_2QOOH \rightarrow HOOQ'OOH^{\circ} \rightarrow OQ'O^{\circ} + 2OH^{\circ}$$

Un amorçage unimoléculaire est aussi possible, formant ainsi des radicaux Y° (Réaction II.1-17), permettant ensuite la mise en place d'un mécanisme très proche de l'oxydation des alcanes par la formation de molécules YOOH (Réaction II.1-18) et de radicaux $^{\circ}YOO$ (Réaction II.1-19). En effet, les molécules YOOH vont aboutir à un branchement dégénéré (Mécanisme II.1-7), tandis que les radicaux YOO° vont s'isomériser en un radical $HOOY'^{\circ}$ pour ensuite conduire, par isomérisation et décomposition, à une ramification dégénérée (Mécanisme II.1-8).

Réaction II.1-17 : $RH + R^{\circ} \rightarrow Y^{\circ} + R'H$

Réaction II.1-18 : $Y^{\circ} + HO_2^{\circ} \rightarrow YOOH$

Réaction II.1-19 : $Y^{\circ} + O_2 \rightarrow YOO^{\circ}$

Mécanisme II.1-7 : $YOOH \rightarrow OH^{\circ} + YO^{\circ} \xrightarrow{+O_2} aldéhyde\ \ ou\ \ cétone + HO_2^{\circ}$

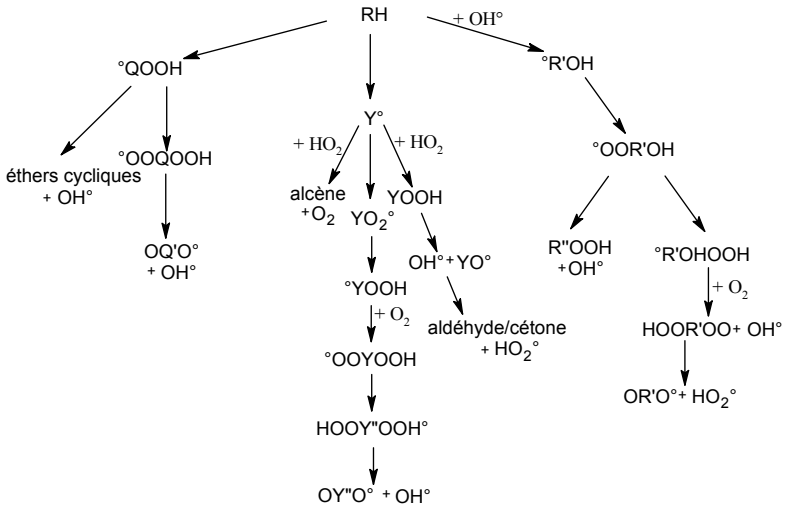
Mécanisme II.1-8 :

$$YOO^{\circ} \rightarrow HOOY'^{\circ} \xrightarrow{+O_2} HOOY'OO^{\circ} \rightarrow HOOY''OOH^{\circ} \rightarrow OY''O^{\circ} + 2OH^{\circ}$$

De plus, du fait de la double liaison en présence, le radical Y° va pouvoir réagir pour former un alcène dérivé (Réaction II.1-20).

Réaction II.1-20 : $Y^{\circ} + HO_2^{\circ} \rightarrow YH + O_2$

Le mécanisme d'oxydation des alcènes à basse température peut être synthétisé par le schéma suivant :



Mécanisme II.1-9 : Mécanisme d'oxydation à basse température des alcènes (d'après [80;87])

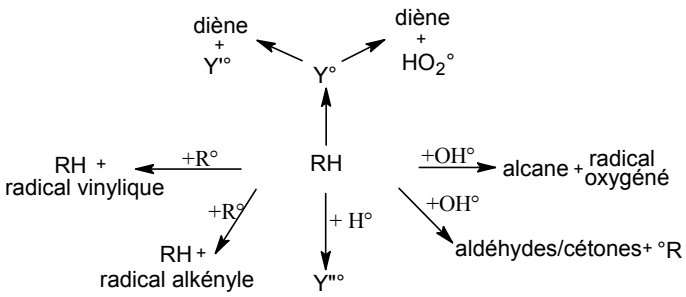
II.1.2.3.b. <u>*Mécanisme d'oxydation dans le domaine NTC*</u>

Tout comme pour les alcanes, cette phase de transition entre les basses et les hautes températures est caractérisée par une évolution de la réactivité : la vitesse de réaction diminue tandis que la température augmente. Dans ce domaine, la réaction principale devient la Réaction II.1-21 suivie par la Réaction II.1-10 promouvant la formation de H_2O_2.

Réaction II.1-21 : $Y^{\circ} \rightarrow diène + HO_2^{\circ}$

II.1.2.3.c. <u>*Mécanisme de hautes températures*</u>

A partir de 800K, la réactivité augmente à nouveau grâce à un nouveau processus de formation de radicaux, totalement différent du processus d'oxydation à haute température des alcanes. En effet, à haute température, l'amorçage unimoléculaire devient l'une des réactions principales, créant ainsi massivement des radicaux R° et Y°, et entraînant par la suite tout un mécanisme d'addition-décomposition (Mécanisme II.1-10).



Mécanisme II.1-10 : Mécanisme d'oxydation des alcènes à haute température (d'après [80])

II.1.2.4. Schéma d'oxydation des aromatiques

Les mécanismes d'oxydation des aromatiques sont assez complexes et ont fait l'objet de beaucoup moins d'études. Seuls les mécanismes d'oxydation du benzène et du toluène ont été étudiés de manière approfondie puisque ce sont les aromatiques les plus fréquents dans les hydrocarbures. De plus, il est à noter que les aromatiques seuls ont un comportement différent des aromatiques en mélange car les n-paraffines en présence dans les mélanges facilitent alors l'amorçage de l'oxydation des aromatiques [89;91;92]. Dans ce paragraphe, ne sera présentée que l'oxydation des aromatiques seuls car il est à l'heure actuelle difficile de décorréler l'oxydation des aromatiques des autres espèces dans le cas des mélanges.

II.1.2.4.a. Mécanisme à températures basses et intermédiaires

Dans le cas des aromatiques seuls, l'oxydation à basses et moyennes températures est très lente car il est dans ce cas très difficile d'oxyder les radicaux phényles (pour l'oxydation du benzène) et benzyles (pour l'oxydation du toluène) formés dans cette gamme de température (<800K) par les réactions suivantes [93-95] :

Réaction II.1-22 : $C_6H_6 + O \rightarrow C_6H_5^{\circ} + OH^{\circ}$

Réaction II.1-23 : $C_6H_6 + OH^{\circ} \rightarrow C_6H_5^{\circ} + H_2O$

Réaction II.1-24 : $C_6H_5CH_3 + H^{\circ} \rightarrow C_6H_5CH_2^{\circ} + H_2$

Réaction II.1-25 : $C_6H_5CH_3 + O_2 \rightarrow C_6H_5CH_2^{\circ} + HO_2^{\circ}$

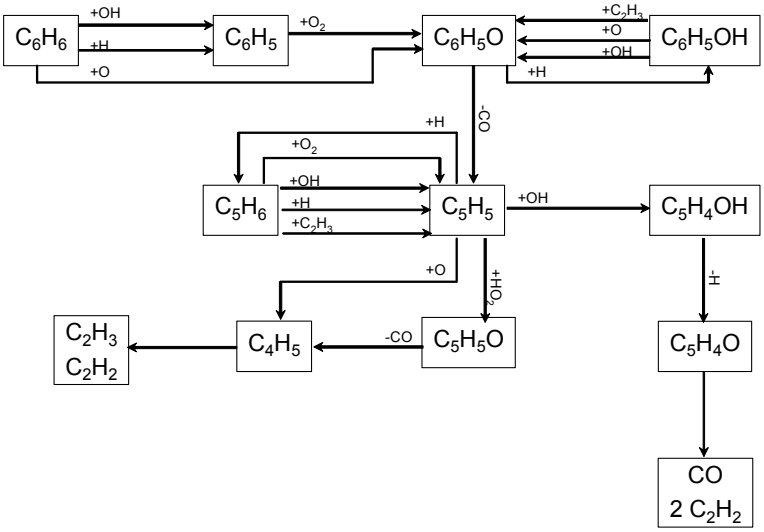
Globalement, la plupart des aromatiques monocycliques présente cette même résistance à l'auto-inflammation [92;96], mais, en revanche, il semble que les aromatiques à longue chaîne ou à substituants en ortho peuvent, eux, s'auto-enflammer à basse température [96-98].

II.1.2.4.b. Mécanisme de hautes températures

Le mécanisme d'oxydation du benzène à haute température [10;99;100] a surtout été étudié au travers des études réalisées sur l'oxydation du toluène. En effet, le toluène formant comme produit

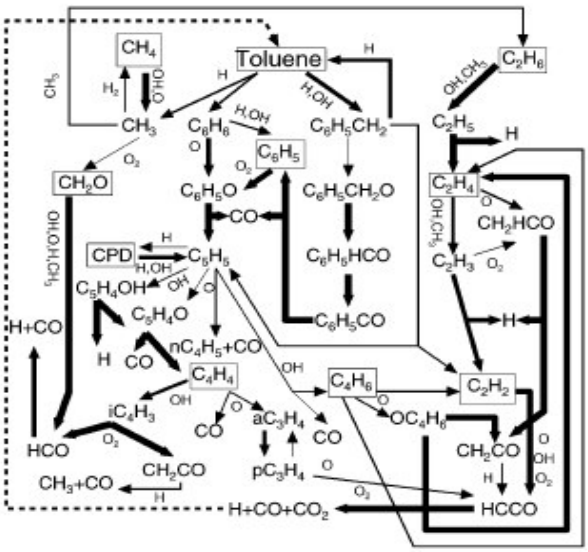
intermédiaire du benzène lors de son oxydation, le mécanisme du benzène est en fait souvent étudié en tant que sous-mécanisme d'oxydation du toluène [10;101].

La molécule benzénique est ensuite oxydée, formant ainsi des radicaux phényles par la Réaction II.1-22 et la Réaction II.1-23 ainsi que des radicaux phénoxy C_6H_5O. Les radicaux phénoxy vont participer de manière importante à l'oxydation du benzène car ils contribuent à la propagation de la réaction par la création de C_5H_5 en suivant le mécanisme ci-après :



Mécanisme II.1-11 : Mécanisme d'oxydation du benzène à haute température [10]

Le toluène ayant fait l'objet de nombreuses études, le mécanisme global d'oxydation à haute température a pu être généralisé [101;102] et les réactions principales peuvent se synthétiser sous le mécanisme suivant (l'épaisseur du trait des flèches indiquant la prépondérance des réactions) :



Mécanisme II.1-12 : Mécanisme d'oxydation du toluène à haute température [101]

Cependant, selon les températures et pressions utilisées, certaines réactions peuvent devenir prépondérantes par rapport à d'autres et même totalement disparaître au profit de quelques réactions principales [103].

Ainsi, selon la nature des hydrocarbures utilisés, les mécanismes d'oxydation diffèrent. Ces différences dans les mécanismes d'oxydation vont permettre, avec une adaptation de la formulation des carburants, de moduler le déroulement de la combustion, et ainsi d'influencer le choix de telle ou telle molécule entrant dans la composition des carburants. Ces mécanismes d'oxydation vont aussi modifier l'influence des gaz brûlés car ceux-ci sont composés, en partie, d'hydrocarbures imbrûlés. La connaissance de leurs possibles mécanismes d'oxydation est donc importante.

De plus, par l'étude des mécanismes d'oxydation des alcanes, des alcènes et des aromatiques constituant les carburants actuels, il apparaît des produits intermédiaires et des produits finaux de réactions différents des polluants réglementés. Ainsi, de nombreux autres polluants plus spécifiques que les NO_X, CO, HC totaux et particules peuvent être formés. Dans le paragraphe suivant, seront ainsi brièvement présentées la formation des aldéhydes et cétones par l'oxydation des hydrocarbures ainsi que la formation d'Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP).

II.1.3. Formation de polluants non réglementés

Les aldéhydes, cétones et les HAP sont en teneurs non négligeables à l'échappement, et du fait de leurs impacts nocifs sur la santé [66], il est important de connaître les raisons de leur apparition.

II.1.3.1. Formation des aldéhydes et des cétones

La formation des aldéhydes et des cétones se fait par oxydation lente des hydrocarbures. Le mécanisme de formation des aldéhydes diffère de celui des cétones car l'oxygène n'est pas lié au même niveau de la chaîne carbonée, ce qui entraîne une modification des mécanismes mis en jeu.

II.1.3.1.a. La formation des aldéhydes

Dans les conditions de fonctionnement moteur, il semble que la formation d'aldéhydes soit principalement due à la Réaction II.1-26 et la Réaction II.1-27 suivies de la Réaction II.1-28 ou de la Réaction II.1-29 [11].

Réaction II.1-26 : $RCH_3 + O_2 \rightarrow RCH_2^{\circ} + HO_2^{\circ}$

Réaction II.1-27 : $RCH_3 + OH^{\circ} \rightarrow RCH_2^{\circ} + H_2O$

Réaction II.1-28 : $RCH_2^{\circ} + O_2 \rightarrow aldéhyde + OH^{\circ}$

Réaction II.1-29 : $RCH_2^{\circ} + O \rightarrow aldéhyde + H^{\circ}$

Cependant, les aldéhydes peuvent aussi être formés par l'oxydation d'un alcool primaire (Réaction II.1-30 puis Réaction II.1-31) [104;105].

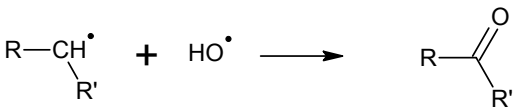
Réaction II.1-30 : $R - CH_2 - OH + X \rightarrow R - CH_2O + XH$

Réaction II.1-31 : $RCH_2O \xrightarrow[+O_2,+M]{+H} RCHO$

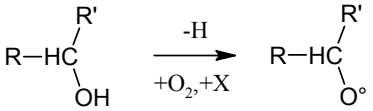
II.1.3.1.b. La formation des cétones

L'acétone est le seul représentant de la famille des cétones mesuré en quantité réellement détectable dans les moteurs [106]. Peu d'études ont été réalisées sur les mécanismes de formation des cétones car celles-ci sont mesurées en quantité infime à l'échappement. La formation de cétones est principalement due à la Réaction II.1-32, mais elles peuvent aussi être formées par l'oxydation d'un alcool secondaire (Réaction II.1-33 puis Réaction II.1-34) [104;105].

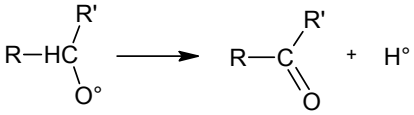
Réaction II.1-32 :



Réaction II.1-33 :



Réaction II.1-34 :



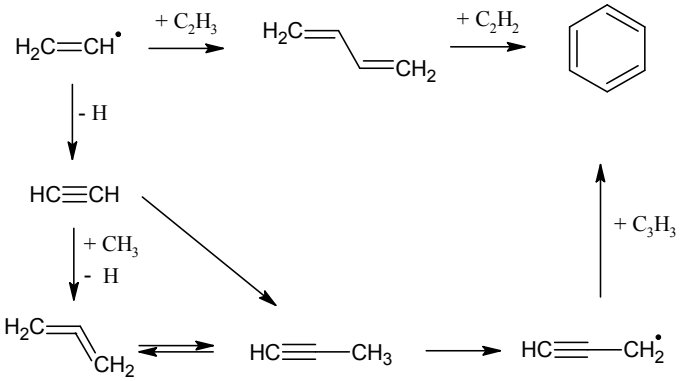
II.1.3.2. Formation des HAP

Les aromatiques considérés comme HAP sont des composés constitués d'au moins deux cycles. Les mécanismes de formation des HAP ont fait l'objet de nombreuses études car les HAP sont des précurseurs de suies, via le mécanisme HACA (Hydrogen Abstraction C_2H_2 Addition), dans les conditions de hautes températures et de mélanges localement riches.

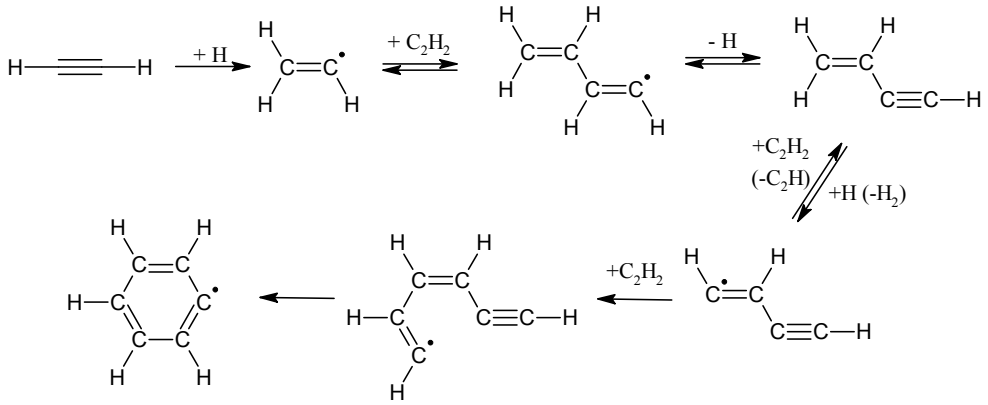
Les HAP sont généralement formés à partir des molécules de benzène et de toluène ou de radicaux phényles ou benzyles. Les molécules de benzène et de toluène sont formées à partir de molécules d'alcènes ou d'acétyléniques via le Mécanisme II.1-13 et le Mécanisme II.1-14, ou peuvent provenir directement du carburant.

Une fois les radicaux aryles et benzyles formés, les cycles vont se combiner avec des composés simples type C_2H_2 ou H, pour former des aromatiques plus complexes [30;107-111] : à partir d'un radical phényle, on peut ainsi former un naphtalène ; à partir d'un naphtyle, du pyrène peut se former, et ainsi de suite. Des agglomérations entre divers aromatiques sont aussi possibles [14;111-113]. Dans des conditions propices, les HAP se forment à partir d'alcènes simples (Mécanisme II.1-15). Ce mécanisme de formation des HAP est plus communément appelé mécanisme HACA car il nécessite globalement l'arrachement d'atomes d'hydrogène pour y substituer des molécules d'acétylène.

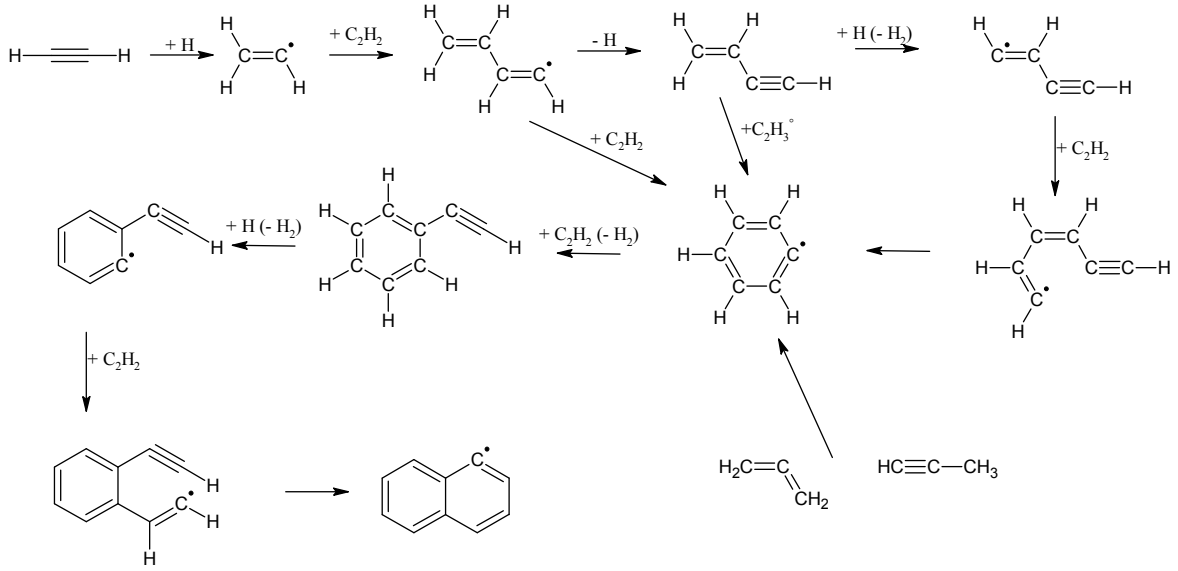
Mécanisme II.1-13 : Formation d'une molécule de benzène à partir d'éthylène :



Mécanisme II.1-14 : Formation d'une molécule de benzène à partir d'une molécule d'acétylène [109] :



Mécanisme II.1-15 : Mécanisme global de la formation d'un radical naphtyle à partir d'acétylène [14] :



II.1.4. Délai d'auto-inflammation et mesures

Le principe de fonctionnement des moteurs à combustion interne résidant dans la combustion d'un carburant, il est nécessaire de définir la notion de délai d'auto-inflammation mais aussi les indices actuellement utilisés pour définir les caractéristiques d'auto-inflammation.

II.1.4.1. Le délai d'auto-inflammation

L'auto-inflammation est définie comme étant le moment où un mélange donné (carburant + comburant) s'enflamme spontanément. Cela se traduit alors par une augmentation rapide de la pression, de la température et d'une émission lumineuse intense.

Pour les moteurs à allumage par compression, le délai d'auto-inflammation représente le temps entre le début de l'injection et le début de la combustion.

Ce délai englobe plusieurs phénomènes, de nature très différente : échauffement du carburant au contact de l'air, vaporisation, réactivité chimique, diffusion, richesse, et paramètres de fonctionnement moteur. Ce délai, d'un point de vue chimique, dépend de la structure moléculaire du carburant, du gradient de richesse dû à l'hétérogénéité du mélange (les zones pauvres étant plus propices à l'auto-inflammation) et d'un point de vue physique, dépend de l'évolution physique du jet, des caractéristiques aérodynamiques du milieu et de la diffusion. Le délai d'auto-inflammation étant influencé par les conditions thermodynamiques, par les réglages du moteur mais aussi par les caractéristiques du carburant, ce temps de latence caractéristique va intervenir lors du choix du carburant adapté à un certain type de combustion.

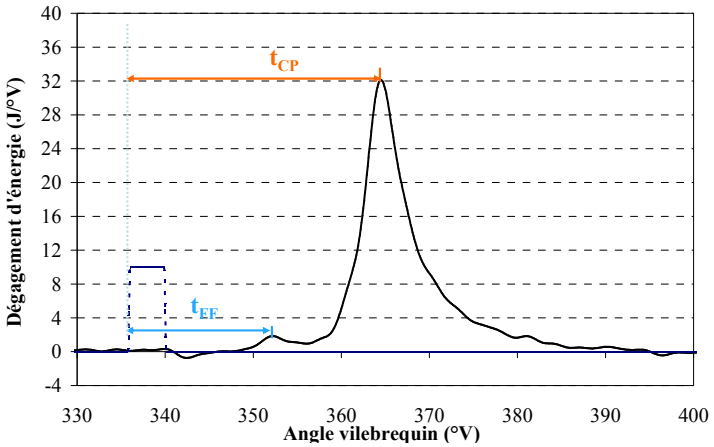


Figure II.1-2 : Représentation du délai de flamme froide et du délai de combustion principale

Le délai d'auto-inflammation en mode HCCI représente le temps entre le début de l'injection et le début de la combustion. Cependant, comme la combustion HCCI présente, dans la plupart des cas, un flamme froide et une combustion principale, on peut aussi déterminer un délai de flamme froide entre l'injection et le pic de dégagement d'énergie pendant la flamme froide, nommé t_{FF} sur le graphe,

et un délai de combustion principale, nommé t_{CP} sur le graphe (Figure II.1-2), entre l'injection et le pic principal de dégagement d'énergie.

Pour pouvoir identifier les caractéristiques d'auto-inflammation des carburants, quatre indices ont été définis : deux indices d'octane et deux indices de cétane.

II.1.4.2. Les indices d'octane

L'indice d'octane caractérise l'aptitude du carburant à subir une combustion sans voir apparaître de cliquetis[12] [11].

Ces indices d'octane sont définis à partir de deux carburants de référence qui sont :

- le n-heptane, s'auto-enflammant facilement et ayant alors une faible résistance au cliquetis, auquel a été attribué arbitrairement l'indice 0,
- l'isooctane (2,2,4-trimethylpentane), s'auto-enflammant difficilement, ayant alors une très bonne résistance au cliquetis et auquel a été attribué arbitrairement l'indice 100.

Deux méthodes de mesure de l'indice d'octane sont couramment employées, la méthode moteur (Motor Octane Number = MON) et la méthode recherche (Research Octane Number = RON) correspondant à des conditions plus ou moins sévères de mesures, réalisées sur un moteur dédié CFR[13] (Cooperative Fuel Research). Il est à noter que pour ces deux carburants de référence, le MON et le RON sont égaux. Des mélanges PRF (Primary Reference Fuel) sont réalisés à partir de ces deux carburants de référence. La mesure de l'indice d'octane du carburant à tester se fait par comparaison avec un mélange réalisé à partir des deux hydrocarbures de référence.

Par exemple, le PRF98 est composé de 98%vol. d'isooctane et de 2%vol. de n-heptane. Une essence a alors un indice d'octane de 98 si son comportement est similaire à celui du PRF98.

De faibles indices d'octane indiquent ainsi que le carburant est peu résistant au cliquetis, et si ils sont élevés, une auto-inflammation difficile et donc une forte résistance au cliquetis. En fonction des familles d'hydrocarbures, les carburants ne vont donc pas avoir un même indice d'octane [11] (Figure II.1-3) :

- les paraffines linéaires à chaînes longues sont très réactives et s'auto-enflamment facilement, elles ont donc un faible RON et MON. Il est à noter que plus la chaîne carbonée est longue et plus la paraffine est réactive,

[12] *Le cliquetis étant une auto-inflammation d'une fraction du mélange air/carburant non encore atteint par le front de flamme, ce qui peut générer des oscillations de pressions importantes susceptibles d'endommager le moteur.*

[13] *CFR: moteur d'étude mono-cylindre, à rapport de compression variable et à faible régime moteur.*

- les paraffines ramifiées sont, quant à elles, plus résistantes. Plus la chaîne carbonée est longue et ramifiée, plus la paraffine est résistante, d'où des indices RON et MON élevés,
- les oléfines ont une résistance à l'auto-inflammation proche des paraffines ramifiées, elles ont alors des indices RON et MON assez élevés,
- les aromatiques, du fait de leur structure cyclique insaturée avec délocalisation des électrons, sont très résistants à l'auto-inflammation, d'où des indices RON et MON très élevés.

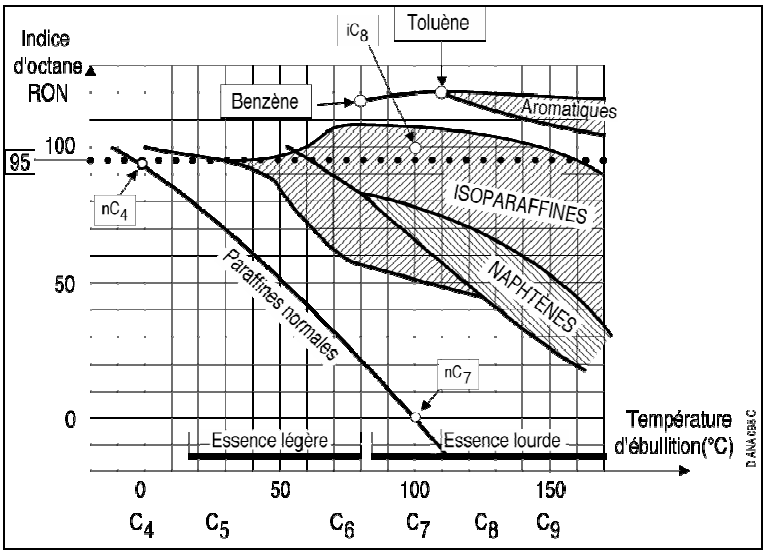


Figure II.1-3 : Indices d'octane des différentes familles d'hydrocarbures

II.1.4.3. Les indices de cétane

L'indice de cétane mesure l'aptitude des carburants à s'auto-enflammer dans une chambre de combustion de moteur à allumage par compression, i.e. caractérise le délai d'auto-inflammation du carburant [11].

Ces indices de cétane sont définis à partir de trois hydrocarbures de référence qui sont :

- la n-paraffine nC_{16} qui présente un faible délai d'auto-inflammation. Par définition, son indice de cétane est égal à 100,
- l'iso-paraffine hepta-méthyl-nonane qui présente un délai d'auto-inflammation élevé, et qui a l'avantage d'être moins toxique que le α-méthyl-naphtalène. Son indice de cétane est de 15,
- le composé aromatique α-méthyl-naphtalène qui présente un délai d'auto-inflammation très élevé. Par définition, son indice de cétane est de 0.

La mesure de l'indice de cétane du carburant à tester se fait par comparaison avec des mélanges réalisés à partir des deux premiers hydrocarbures de référence. Un carburant ayant un indice

de cétane faible va donc caractériser un long délai d'auto-inflammation tandis qu'un indice élevé va indiquer un court délai d'auto-inflammation.

Cependant, un autre indice de cétane a été créé dont la mise en oeuvre est simple : l'indice de cétane dérivé [114]. Cet indice est mesuré à partir de l'IQT™ (Ignition Quality Tester), chambre de mesure à volume constant basée sur un système du SouthWest Research Institute. Ce système permet une mesure plus rapide de l'indice de cétane d'un carburant (temps de test < 20min), et peut être réalisée avec n'importe quel carburant. Pour ce cas-ci, on mesure le délai d'auto-inflammation du carburant, et grâce à des corrélations empiriques, l'indice de cétane peut être calculé.

En fonction des familles d'hydrocarbures, les carburants ne vont donc pas avoir un même indice de cétane puisqu'ils ne vont pas avoir le même délai d'auto-inflammation [11] :

- les paraffines linéaires s'auto-enflammant facilement, elles ont un indice de cétane élevé. Il est à noter que plus la chaîne carbonée est longue, plus la paraffine est réactive, et donc plus l'indice de cétane est élevé,
- les paraffines ramifiées s'auto-enflammant difficilement, elles ont un indice de cétane faible. Plus la chaîne carbonée est longue, plus la paraffine ramifiée est résistante, d'où des indices de cétanes plus faibles,
- les oléfines s'auto-enflammant à peu près de la même manière que les paraffines ramifiées, elles ont, elles-aussi, un indice de cétane faible,
- les aromatiques, du fait de leur structure cyclique insaturée, s'auto-enflamment difficilement, d'où des indices de cétane faibles.

Ainsi selon les familles d'hydrocarbures entrant dans la formulation des carburants, l'initiation de la combustion va différer. Les indices d'octane et de cétane des différentes familles sont résumés dans le tableau suivant.

Tableau II.1-5 : Indices d'octane et de cétane selon les familles d'hydrocarbures

	Paraffines linéaires	Paraffines ramifiées	Naphtènes	Oléfines	Aromatiques
Indice d'octane (RON)	très faible	élevé	moyen	assez élevé	très élevé
Indice de cétane	très élevé	faible	moyen	assez faible	très faible

II.2. Paramètres moteur influençant la combustion HCCI

Le principe de la combustion HCCI est d'amener un mélange quasi-homogène dans les conditions d'auto-inflammation grâce à la compression. L'instant d'inflammation doit être contrôlé pour que le phasage de la combustion ne dégrade pas le rendement moteur. Le mode HCCI est souvent caractérisé par une série d'injections précoces réalisées en injection directe. Le mélange doit être suffisamment dilué pour caler l'initiation de la combustion à un angle vilebrequin adapté. Ainsi, contrairement au moteur Diesel où la cinématique de compression permet d'atteindre des conditions d'auto-inflammation du mélange avant que le carburant ne soit introduit dans la chambre (le gazole est injecté dans un milieu déjà comprimé et s'enflamme très rapidement), la charge de carburant est admise durant la phase de compression dans le cas du mode HCCI. En effet, à l'origine du mode HCCI, et jusqu'à aujourd'hui, les injections sont précoces, mais certaines études récentes montrent que les injections tardives pourraient s'avérer être bénéfiques [48;49]. Les injections précoces permettent au carburant de se vaporiser et de s'homogénéiser avec l'air présent dans la chambre. La combustion est ainsi réalisée sur un prémélange et non sur un spray liquide. Cependant, plus on injecte tôt pour obtenir un mélange homogène, plus la combustion s'initiera tôt, c'est pourquoi un fort taux d'EGR est employé dans le but de diluer la charge, ainsi qu'un rapport volumétrique souvent plus faible que celui d'un moteur Diesel classique afin que les conditions d'auto-inflammation soient retardées vers le PMH.

Ainsi, les paramètres de contrôle du moteur vont donc avoir un rôle prépondérant dans le calage de la combustion. Il est donc important de connaître comment les paramètres du moteur peuvent influencer le contrôle de la combustion que ce soit par la richesse, la PMI[14] (Pression Moyenne Indiquée), le régime ou la température d'admission.

II.2.1. Influence de la richesse

II.2.1.1. Influence sur le délai d'initiation

En mélange pauvre, lorsque la richesse augmente, cela entraîne une diminution du délai d'auto-inflammation, accompagnée d'une diminution de la durée de combustion, d'où dans le cas du mode HCCI une combustion rapide et violente. Ainsi, en combustion HCCI, afin de conserver un délai d'auto-inflammation suffisamment long, plus la charge augmente, plus la dilution par les gaz EGR va être importante.

L'impact de la richesse sur le délai d'initiation diffère selon la méthode expérimentale ou les hypothèses retenues lors de la modélisation. Certains auteurs montrent que l'augmentation de la richesse n'influence pas l'initiation de la combustion. La flamme froide (pour une combustion débutant par une flamme froide) débuterait au même angle quelle que soit la richesse [115-117], de même pour la combustion principale (dans le cas d'une combustion sans flamme froide) [34]. Cependant, il

[14] *La PMI est la pression totale qui règne au dessus du piston moyennée sur la durée d'un cycle moteur.*

semblerait que ces résultats soient issus de simulation ne prenant pas en compte "l'effet EGR", mais uniquement les variations du ratio air-carburant.

D'autres auteurs montrent, eux, que la richesse peut avoir une influence sur l'initiation de la flamme froide ou de la flamme chaude [36;118], retardant d'autant plus l'auto-allumage que la richesse est élevée.

II.2.1.2. Influence sur le déroulement de la combustion et le dégagement de chaleur

Comme l'influence de la richesse sur l'initiation de la combustion dépend de la méthodologie expérimentale, elle ne va pas toujours avoir le même effet sur le dégagement de chaleur et sur la durée de combustion. En première approche, il semblerait que plus la richesse est grande, plus le pic de dégagement de chaleur est important et plus la durée de combustion est courte [34;117-119], ceci étant proche de l'impact de la richesse sur une combustion Diesel sans EGR. Cependant, des essais moteurs réalisés par Renault avec une variation du taux d'EGR montrent que l'augmentation de la richesse entraîne une diminution du pic de dégagement de chaleur ainsi qu'une augmentation de la durée de combustion (Figure II.2-1). Ceci est expliqué en considérant que l'augmentation du taux d'EGR (pour compenser l'augmentation de richesse) entraîne un dégagement d'énergie plus faible et une combustion plus lente par la raréfaction de l'oxygène.

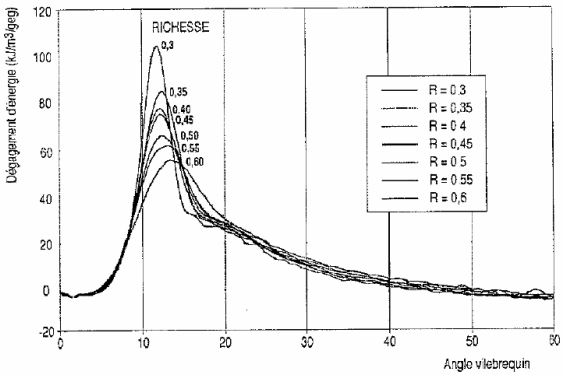


Figure II.2-1 : Influence de la richesse sur le dégagement de chaleur (documentations Renault)

II.2.2. Influence du régime moteur

Un autre paramètre important intervenant dans les réglages est le régime moteur.

II.2.2.1. Influence sur l'initiation de la combustion

Yamasaki et Iida. [117] ont montré l'impact du régime moteur sur le déroulement de la combustion HCCI grâce à une simulation et des expériences avec du n-butane (Figure II.2-2), et Shibata *et al.* [116] grâce à des expériences avec un carburant ayant un RON de 70. Ils en déduisent que plus le régime moteur est élevé, plus l'initiation de la combustion est retardée d'un point de vue angle vilebrequin (Figure II.2-3) mais précoce d'un point de vue temps (Figure II.2-3). De même, Kelly-Zion et Dec [119] ont montré avec du n-heptane et de l'isooctane que la combustion était décalée vers la détente en suivant l'augmentation de régime moteur.

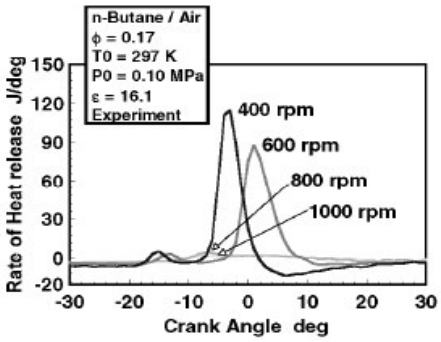


Figure II.2-2 : Influence du régime sur le dégagement d'énergie en fonction de l'angle vilebrequin, expériences, n-butane [117]

Cependant, dans le cas où le pic de dégagement d'énergie concorde avec le PMH, l'initiation de la flamme froide se fera d'autant plus tôt, d'un point de vue angle vilebrequin, que le régime est élevé [118] (Figure II.2-4) car plus le régime est élevé, plus la combustion "s'étale" sur une grande plage d'angles vilebrequin.

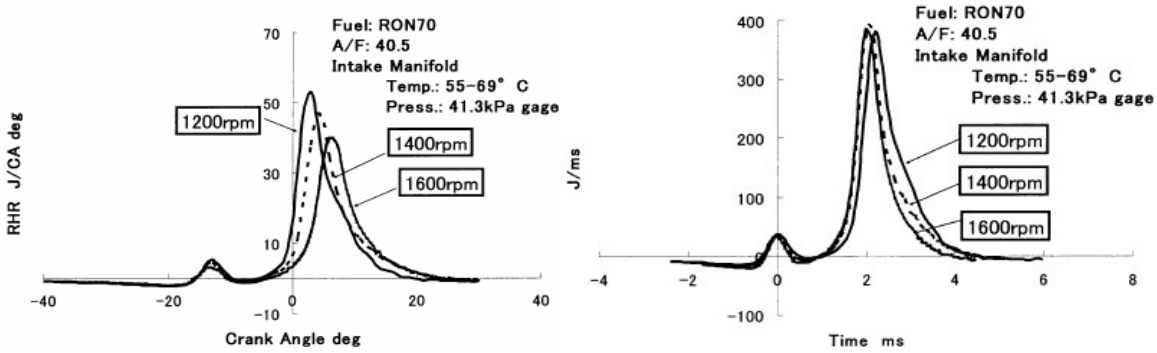


Figure II.2-3 : Influence du régime sur le dégagement de chaleur en fonction de l'angle vilebrequin et du temps, expériences, RON70 [116]

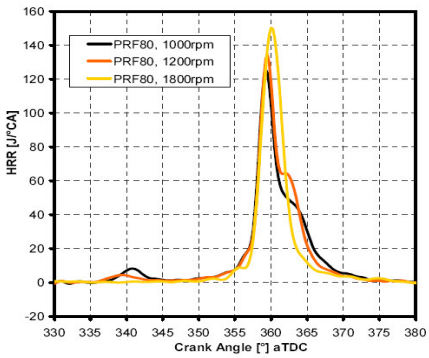


Figure II.2-4 : Influence du régime sur le dégagement d'énergie avec une combustion calée au PMH, expériences, PRF80 [118]

II.2.2.2. Influence sur le dégagement d'énergie et la durée de combustion

Il est intéressant de noter que quel que soit le régime moteur, la durée totale (en temps) de combustion est constante puisque la cinétique chimique reste la même quel que soit le régime (Figure II.2-3). Cependant, lorsque cette durée de combustion est exprimée en degrés vilebrequin, celle-ci dépend du régime moteur : plus le régime est élevé, plus la durée de combustion, en degrés vilebrequin, est longue (Figure II.2-2, Figure II.2-3 et Figure II.2-4).

De même, d'un point de vue temporel, quel que soit le régime moteur, le pic de dégagement d'énergie est inchangé (Figure II.2-3), tandis que lorsque le dégagement d'énergie est exprimé en J/°, celui-ci dépend du régime moteur : plus le régime moteur est élevé, moins le pic de dégagement d'énergie est élevé (Figure II.2-2, Figure II.2-3), celui-ci n'étant plus exprimé par rapport au temps. De manière générale, le régime moteur n'influence ni le dégagement d'énergie ni le déroulement de la combustion lorsque ceux-ci sont exprimés en fonction du temps.

II.2.3. Influence de la température d'admission

Les gaz EGR sont, la plupart du temps, refroidis avant d'être réadmis. Comme il est possible de réguler leur température, il est possible de créer tout un panel de températures à l'admission en jouant uniquement sur la température de régulation de refroidissement des gaz recyclés.

II.2.3.1. Influence sur l'initiation de la combustion

De nombreuses études ont été réalisées sur l'impact de la température d'admission sur l'initiation de la combustion HCCI. Il a été montré que l'augmentation de la température d'admission entraîne une diminution du délai d'auto-inflammation, que ce soit pour une combustion avec flamme froide [37;59;60;64] ou sans flamme froide [42;120]. La combustion HCCI étant régie par les cinétiques d'oxydation, la température d'admission va jouer un rôle prédominant sur l'initiation de cette combustion.

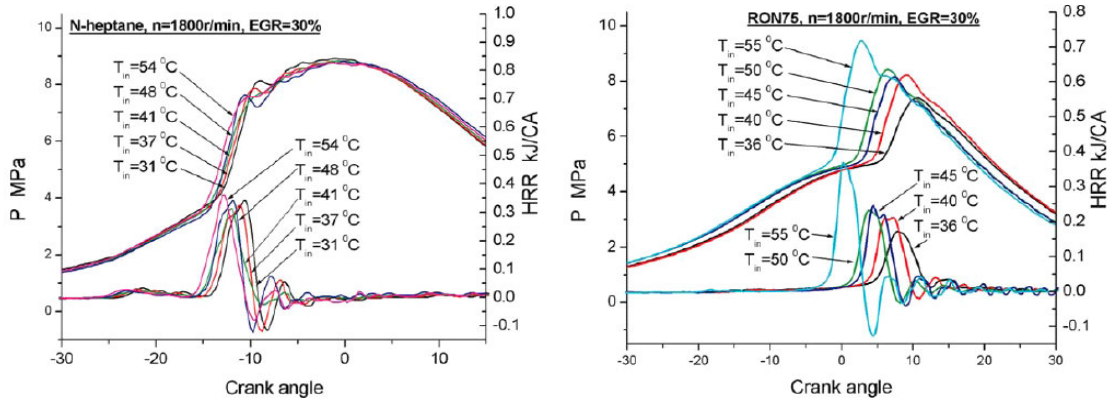


Figure II.2-5 : Influence de la température d'admission sur la pression cylindre et le dégagement de chaleur, par expérience, n-heptane et RON75 [60]

II.2.3.2. Influence sur le dégagement d'énergie et le déroulement de la combustion

La variation de la température à l'admission va entraîner une variation de la pression cylindre en cours de combustion. Même si, dans certains cas (type combustion avec du n-heptane - Figure II.2-5), la variation de la température d'admission n'entraîne pas de radicale variation de la pression cylindre, la variation de la température cylindre est suffisante pour faire varier le gradient de dégagement d'énergie. Plus la température d'admission est élevée, plus le pic de dégagement d'énergie est élevé et plus la durée de combustion est courte.

Les différences d'influence de la température d'admission sur la combustion, d'après Lü *et al.* [60], peuvent avoir diverses explications. Pendant la phase de compression, la température des gaz est fortement dépendante de la capacité calorifique du mélange ainsi que du premier dégagement de chaleur dû à la flamme froide. Ainsi, à taux d'EGR constant (pas de variation de la capacité calorifique), le pic de température est uniquement dépendant des réactions de flamme froide. Une petite variation de température à la fin de la compression peut entraîner un impact significatif sur le déroulement de la combustion. C'est pourquoi, pour le n-heptane, le RON25 et le RON50 qui atteignent les conditions propices à l'auto-inflammation avant le PMH, plus la température à l'admission est élevée, plus le délai est court. Cependant, pour le RON75, le dégagement de chaleur dû à la flamme froide est quasi inexistant, la température cylindre est surtout influencée par la compression. C'est pourquoi, dans ce cas, la température d'admission influence davantage le déroulement de la combustion.

De plus, si la température d'admission est trop basse, il peut ne pas y avoir d'auto-inflammation. En effet, Yamasaki et Iida [117] et Iida et Igarashi [115] ont pu dresser une cartographie d'allumage en fonction de la température d'admission (via une modélisation avec du n-butane pour les premiers et via des expériences pour les seconds) (Figure II.2-6). Par ces mêmes cartographies, on comprend aussi l'influence de la température sur le déroulement de la combustion car cela va entraîner soit une combustion en une seule phase (flamme froide ou chaude uniquement) soit en deux phases (flamme froide puis flamme chaude). En effet, au dessus d'une certaine gamme de température, la flamme froide va avoir tendance à disparaître au profit d'une "unique flamme chaude" avec un dégagement de chaleur plus élevé.

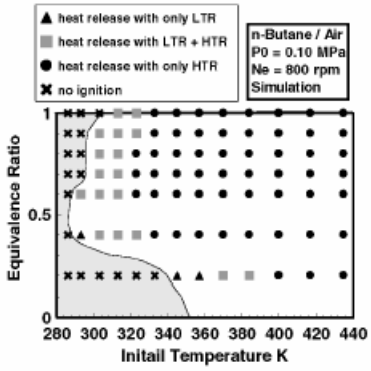


Figure II.2-6 : Cartographie d'allumage en fonction de la température d'admission et de la richesse, par simulation, n-butane [117]

II.2.4. Influence du taux de compression

La PMI maximale est directement liée au taux de compression et au carburant employé [121]. Celle-ci est déterminée par mesure expérimentale : la PMI est augmentée jusqu'à ce que le point de fonctionnement ne puisse plus satisfaire aux critères de bruit, fumées, NO_X, etc. Cette variation du

taux de compression, et donc de la PMI maximale admissible, va avoir une forte influence sur l'évolution des pressions et des températures en cours de compression.

II.2.4.1. Influence sur l'initiation de la combustion

Quel que soit le type de carburant employé ou quel que soit le type de combustion (avec ou sans flamme froide), l'augmentation du taux de compression réduit le délai d'auto-inflammation [117;122;123]. Ceci est dû au fait que la pression dans le cylindre augmente alors plus vite lors de la phase de compression, et le mélange air-carburant se trouve alors plus tôt dans des conditions propices à l'auto-inflammation.

II.2.4.2. Influence sur le déroulement de la combustion et le dégagement d'énergie

Plus le taux de compression est élevé, plus la variation de pression au cours d'un cycle moteur est élevée [117]. De même, cela va entraîner une plus grande variation de température au cours du cycle [117;123]. Ainsi, à taux de compression plus élevé, le pic de dégagement de chaleur est plus prononcé [117;122;123] et la durée de combustion plus courte [122].

Le choix des paramètres du moteur a donc un rôle essentiel dans le contrôle de l'initiation et du déroulement de la combustion (Tableau II.2-1). Comme les paramètres de réglage du moteur influencent la combustion, il est à supposer que cela va aussi influencer la composition des gaz d'échappement, et donc aussi la composition des gaz qui vont être recyclés.

De nombreux auteurs ont étudié l'impact individuel de certaines espèces chimiques sur les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures ainsi que sur la combustion HCCI. Les connaissances actuelles sur ces interactions entre gaz frais et gaz brûlés sont présentées dans la suite de ce chapitre.

Tableau II.2-1 : Récapitulatif de l'influence des paramètres moteur sur l'initiation et le déroulement de la combustion HCCI

Paramètres de fonctionnement	Impact sur l'initiation de la combustion	Impact sur le déroulement de la combustion
↗ richesse	selon les méthodes expérimentales ou les hypothèses de simulation : pas d'influence ou augmentation du délai	Si prise en compte de l'EGR : ↗ durée de combustion ↘ pic de dégagement de chaleur
↗ régime	↗ du délai d'un point de vue angulaire ↘ du délai d'un point de vue temporel	↘ pic de dégagement de chaleur ↗ durée de la combustion (en angle vilebrequin) mais durée de combustion constante en secondes
↗ température d'admission	↘ délai d'auto-inflammation	↘ durée de combustion ↗ pic de dégagement de chaleur
↗ taux de compression	↘ délai d'auto-inflammation	↘ durée de combustion ↗ pic de dégagement de chaleur

II.3. La chimie de l'EGR

Comme présenté dans l'introduction, une fraction des gaz d'échappement est recyclée dans le but de diminuer les émissions de NO_X et de particules. Ces gaz d'échappement sont recyclés à fort taux dans une optique de dilution afin qu'une combustion homogène Diesel soit possible. Cependant, face aux problématiques actuelles de contrôle de la combustion HCCI, de nouvelles études sont menées afin de mieux comprendre l'influence de ces gaz et ainsi pouvoir les utiliser de manière optimale. Il s'est alors avéré que certaines espèces composantes de ces gaz recyclés pourraient avoir une influence chimique sur les mécanismes de combustion.

II.3.1. La composition des gaz brûlés recyclés

A l'heure actuelle, de nombreuses études prennent comme hypothèse que ces gaz brûlés sont uniquement constitués de N_2, CO_2, H_2O et O_2 [42;124], et même parfois uniquement de N_2 et CO_2 [125] afin souvent de simplifier les hypothèses de simulation.

Cependant, la combustion dans les moteurs est incomplète et n'aboutit pas uniquement à des émissions de H_2O et CO_2. Les gaz d'échappement correspondent plutôt à un mélange de CO_2, H_2O, N_2, CO, O_2, NO, NO_2, HC imbrûlés, aldéhydes, cétones, particules et autres produits d'oxydation incomplète. La réaction de combustion pourrait alors plutôt s'écrire sous la forme :

$$C_xH_y + (a + \frac{b}{2} + \frac{d}{2} + e + \frac{f}{2} + g + \frac{\xi}{2}).(O_2 + 3{,}76N_2)$$
$$\rightarrow aCO_2 + bH_2O + cN_2 + dCO + eO_2 + fNO + gNO_2 + (y - \frac{b}{2} - \frac{\xi}{2}).\frac{1}{y'}.C_{x'}H_{y'} + \xi_{CH_2O} + \varepsilon_{particules}$$

$$avec \quad \begin{cases} a + d + \left(y - \frac{b}{2} - \frac{\xi}{2}\right).\frac{x'}{y'} = x \\ c + \frac{f}{2} + \frac{g}{2} = 3{,}76(a + \frac{b}{2} + \frac{d}{2} + e + \frac{f}{2} + g + \frac{\xi}{2}) \end{cases}$$

Actuellement, seules certaines espèces ont fait l'objet d'une étude approfondie de leur réactivité au contact d'un mélange air-carburant. On peut citer, entre autres : CO_2, CO, H_2O, N_2, NO, CH_2O et quelques hydrocarbures imbrûlés légers.

II.3.2. Impact des espèces inertes : CO_2, N_2 et H_2O

CO_2, N_2 et la vapeur d'eau constituent les espèces majoritaires des gaz recyclés. Ces trois principaux gaz sont considérés comme des espèces "inertes" d'un point de vue réactionnel mais peuvent cependant impacter la cinétique globale des mécanismes d'oxydation.

CO_2 et la vapeur d'eau ont ainsi un impact sur l'oxydation des hydrocarbures surtout à travers la dilution et grâce à leur Cp très supérieur au Cp de l'air ambiant. Cependant, ils peuvent avoir aussi un rôle d'oxydant. Les effets de CO_2 et de la vapeur d'eau sur la combustion sont donc très proches : ils retardent l'initiation, diminuent le pic de dégagement de chaleur et donc allongent la durée de combustion [42;126;127] (Figure II.3-1). Il en est de même pour N_2 mais qui n'a qu'un effet de

dilution. La présence de N_2 n'entraîne alors qu'une diminution du pic de dégagement de chaleur et un allongement de la durée de combustion [42;126] (Figure II.3-1).

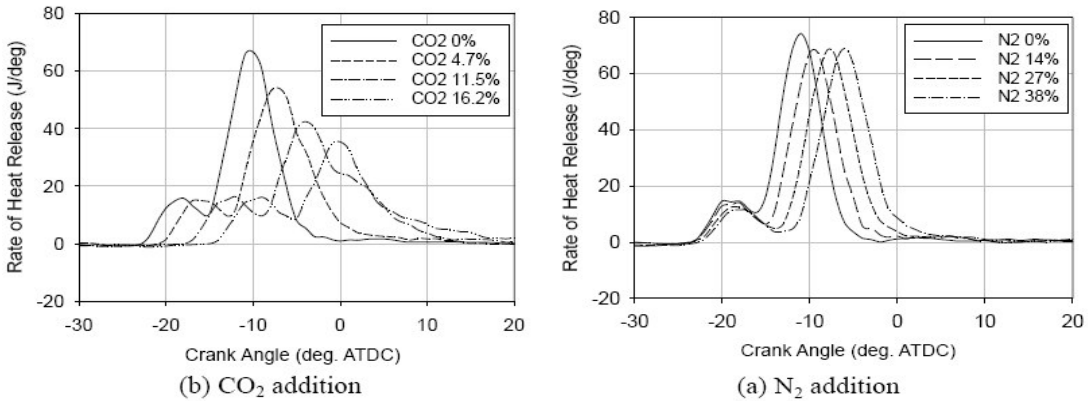


Figure II.3-1 : Influence de la présence de CO_2 et de N_2 sur l'initiation et le déroulement de la combustion [126]

II.3.3. Impact de CO

II.3.3.1. Mécanisme d'oxydation de CO

Le mécanisme d'oxydation de CO est constitué de réactions en chaîne faisant intervenir les radicaux OH°, HO_2° et H°. L'oxydation de CO se fait essentiellement via les réactions suivantes :

Réaction II.3-1 : $CO + OH^\circ \rightarrow CO_2 + H^\circ$

Réaction II.3-2 : $CO + HO_2^\circ \rightarrow CO_2 + OH^\circ$

Néanmoins, le mécanisme suivant intervient aussi :

Réaction II.3-3 : $CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O$

Réaction II.3-4 : $O + H_2O \rightarrow OH^\circ + OH^\circ$

Ainsi, la présence de CO en quantité importante dans les gaz brûlés pourrait favoriser l'allumage du carburant en transformant HO_2° en OH° (Réaction II.3-2). De plus, comme le couplage de la Réaction II.3-3 et de la Réaction II.3-4 entraîne un mécanisme de propagation par la production de radicaux OH°, le CO pourrait avoir un pouvoir accélérateur.

II.3.3.2. Impact de CO sur la combustion

Malgré un effet chimique théoriquement possible de CO, G. Moréac [128] montre que même avec un ajout de 1000ppmv de CO, il n'y a aucun effet sur l'oxydation du n-heptane, de l'isooctane, du méthanol et du toluène pour des expériences en réacteur auto-agité. Ce phénomène peut s'expliquer par le fait que les réactions des espèces radicalaires sont beaucoup plus rapides avec RH qu'avec CO. Ceci pourrait alors atténuer l'effet attendu de CO. Ces résultats ont été corrélés par simulation avec du

PRF40 réalisée par Machrafi *et al.* [64]. Cette absence d'influence de l'ajout de CO pourrait être expliquée par le fait que la Réaction II.3-1 et la Réaction II.3-3, productrices de radicaux H° et O°, sont contrebalancées par la Réaction II.3-5, productrice de HO_2°, radical moins réactif :

Réaction II.3-5 : $H^{\circ} + O_2 + M \rightarrow HO_2^{\circ} + M$

Toutefois, Sato *et al.* [129] ont montré un impact de l'ajout de CO dans une combustion HCCI avec pour carburant du méthane. On notera ici que le méthane est l'hydrocarbure le moins réactif. L'ajout de CO entraîne une durée de combustion moindre (Figure II.3-2), une augmentation du délai d'auto-inflammation, ainsi que des pics de pression, température et dégagement de chaleur plus marqués (Figure II.3-3).

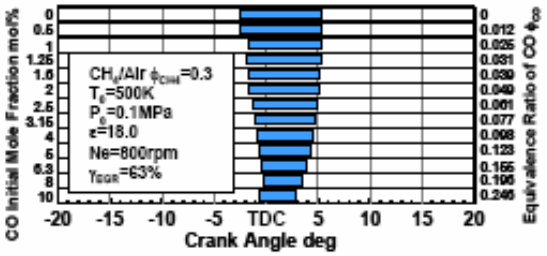


Figure II.3-2 : Durée de combustion selon la fraction molaire de CO initial, simulation, CH_4 [129]

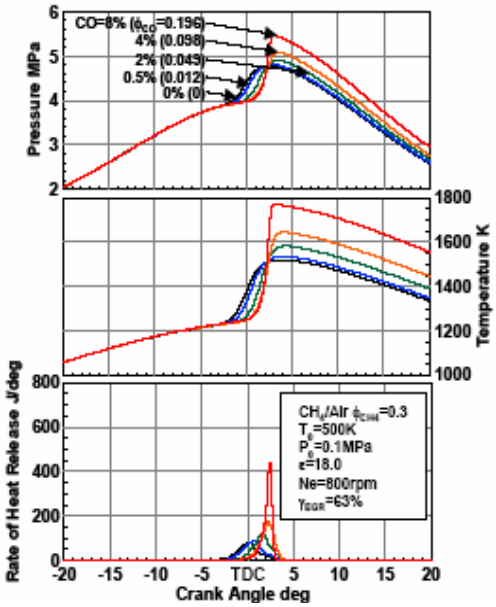


Figure II.3-3 : Pressions, températures, dégagements de chaleur pour des taux variables de CO initial, simulation, CH_4 [129]

Cette influence du CO sur la combustion HCCI a été corrélée par une étude expérimentale de Shudo *et al.* [130] avec du DME qui montre que plus les teneurs ajoutées de CO sont élevées, plus le délai d'auto-inflammation est élevé, plus la durée de combustion est raccourcie, et plus les pics de pression et de température sont élevés.

II.3.4. Impact des NO_X

L'influence des oxydes d'azote sur l'initiation et le déroulement de la combustion a surtout été étudiée dans des réacteurs auto-agités par jets gazeux, brûleurs à contre-courant, réacteurs à écoulement mais peu sur banc moteur. De plus, les études ont surtout été menées avec NO, celui-ci étant l'oxyde d'azote majoritaire dans les gaz d'échappement.

II.3.4.1. Mécanisme réactionnel de NO

II.3.4.1.a. Régime des basses températures

Il semblerait qu'à basse température, deux mécanismes réactionnels soient possibles, un inhibiteur (Réaction II.3-6, ou la Réaction II.3-7 suivie par la Réaction II.3-8) et un promoteur (soit la Réaction II.3-7 suivie par la Réaction II.3-9, ou soit la Réaction II.3-10) :

Réaction II.3-6 : $NO + OH^{\circ} + M \rightarrow HONO + M$

Réaction II.3-7 : $NO + RO_2^{\circ} \rightarrow NO_2 + RO^{\circ}$

Réaction II.3-8 : $R^{\circ} + NO_2 \rightarrow RNO_2$

Réaction II.3-9 : $NO_2 + H^{\circ} \rightarrow OH^{\circ} + NO$

Réaction II.3-10 : $NO + HO_2^{\circ} \rightarrow NO_2 + OH^{\circ}$

II.3.4.1.b. Régime des températures intermédiaires et hautes températures

Dans le domaine des températures intermédiaires et des hautes températures, le mécanisme d'oxydation du NO se fait via les radicaux HO_2° (Réaction II.3-10 suivie par la Réaction II.3-9), produits en grande quantité dans le domaine NTC.

Ces radicaux HO_2° sont alors oxydés en OH°, radical beaucoup plus réactif, ce qui pourra permettre une accélération de l'oxydation des hydrocarbures en présence.

Ainsi, à basse température, il semblerait que la présence de NO pourrait avoir un effet inhibiteur ou accélérateur sur la combustion selon les conditions d'expérience, tandis qu'à températures moyennes ou supérieures, l'effet serait promoteur.

II.3.4.2. Impact de la présence de NO à basse température

De nombreux auteurs ont étudié l'impact de NO sur l'oxydation des hydrocarbures. Ces études ont été réalisées dans des réacteurs auto-agités par jets gazeux ou par flux laminaire. L'impact de NO s'avère complexe car il dépend des conditions d'expériences. Mais, globalement, il est montré qu'à faible concentration de NO, l'effet est promoteur tandis qu'à forte concentration de NO, l'effet est inhibiteur [131-133].

Pour l'effet promoteur, cela se traduit par une oxydation des hydrocarbures débutant à plus basse température et se déroulant plus rapidement, tandis que l'effet inhibiteur se traduit par un retard sur l'oxydation dans le domaine de "flamme froide". D'autres auteurs, quant à eux, montrent que selon le carburant utilisé, l'impact de NO est différent [125;128;134;135] (Figure II.3-4).

II.3.4.3. Impact de la présence de NO à haute température

Pour ce qui est de l'impact de la présence du NO à haute température, les différentes expériences menées montrent un effet promoteur de la présence de NO [125;128;133;135] (Figure II.3-4). En effet, le NO entraîne une réduction du domaine de NTC, et une oxydation des hydrocarbures plus rapide en présence de NO dans le domaine des hautes températures.

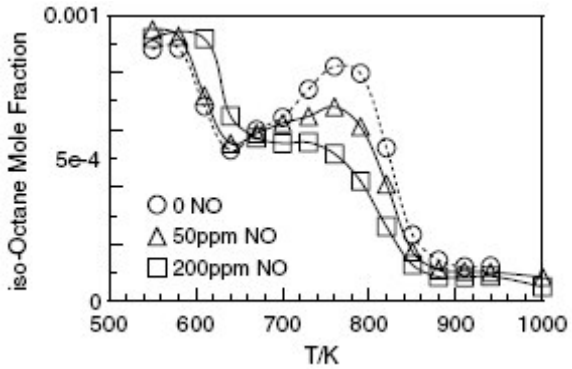


Figure II.3-4 : Impact de la présence de NO selon sa concentration sur l'oxydation de l'isooctane, expériences en réacteur auto-agité, mélange isooctane et n-heptane [125]

II.3.4.4. Impact de la présence de NO sur une combustion en moteur

L'influence du NO sur la combustion des hydrocarbures dans les moteurs entraîne une diminution du délai d'auto-inflammation dans le cas d'une faible concentration ajoutée, mais dans le cas d'une forte concentration ajoutée, le délai d'auto-inflammation n'est quasiment pas influencé par la présence de NO [136] (Figure II.3-5).

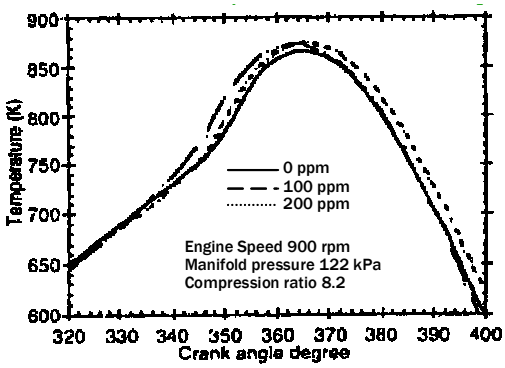


Figure II.3-5 : Effet de l'addition de NO sur la température cylindre, expériences, PRF87 [136]

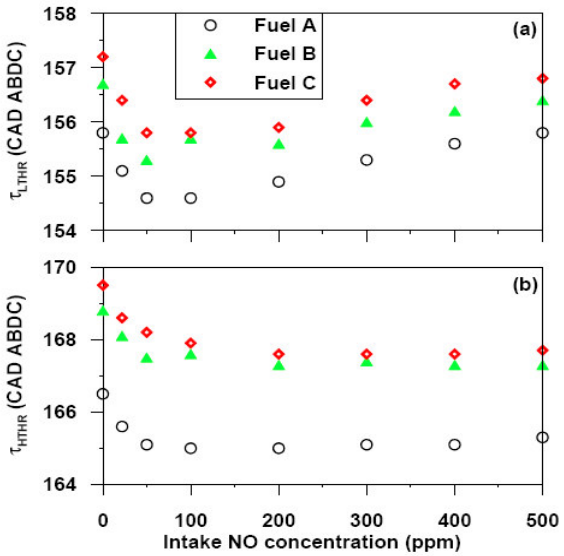


Figure II.3-6 : Impact du NO selon sa concentration ajoutée sur le délai d'initiation de la flamme froide et de la flamme chaude, expériences, n-heptane, n-heptane/isooctane, n-heptane/toluène [59]

Une étude plus approfondie réalisée par Dubreuil *et al.* montre qu'en fait, le NO impacte différemment le délai de la flamme froide selon la concentration ajoutée mais que, quelle que soit la concentration, cela diminue le délai de flamme chaude [59] (Figure II.3-6) (ce qui est bien en adéquation avec les résultats en réacteur sur l'impact du NO à basse et haute températures).

II.3.4.5. Impact de la présence de NO_2 sur une combustion en moteur

Le NO_2 étant en quantité négligeable à l'échappement, très peu d'études ont été réalisées sur son effet possible.

Amano et Dryer montrent que la présence de NO_2 a pour effet de diminuer le délai d'initiation d'une combustion avec du méthane [137]. Ricklin *et al.* montrent, quant à eux, que la présence de NO_2 a pour effet de diminuer le délai d'auto-inflammation [138] (Figure II.3-7). Il est montré dans ces deux cas que l'effet promoteur de NO_2 est proportionnel à la concentration ajoutée. Il semblerait que cet accroissement de la réactivité soit dû à la Réaction II.3-11 car productrice de radicaux CH_3O [138] ou à la Réaction II.3-12 productrice de radicaux OH° [137].

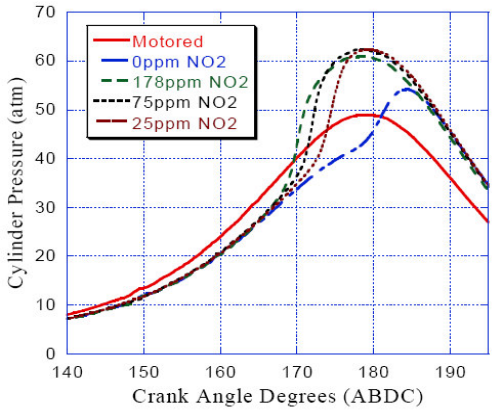


Figure II.3-7 : Influence de l'addition de NO_X sur la pression cylindre, expériences, gaz naturel [138]

Réaction II.3-11 : $CH_3^{\circ} + NO_2 \rightarrow CH_3O + NO$

Réaction II.3-12 : $NO_2 + H^{\circ} \rightarrow NO + OH^{\circ}$

II.3.5. Impact du formaldéhyde CH_2O

Des aldéhydes sont présents dans les gaz brûlés du fait de la combustion incomplète des hydrocarbures dans les moteurs. Le formaldéhyde est l'aldéhyde principalement émis par les moteurs automobiles. Le plus souvent, la quantité totale émise d'aldéhydes ne dépasse pas quelques dizaines de ppm.

II.3.5.1. Mécanisme d'oxydation du formaldéhyde

Le formaldéhyde pourrait avoir un effet promoteur par le fait qu'il soit capable de produire rapidement des radicaux H° et HO_2°, via la production de radicaux CHO°. Les réactions mises en jeu seraient alors :

Réaction II.3-13 : $CH_2O + O_2 \rightarrow CHO^{\circ} + HO_2^{\circ}$

Réaction II.3-14 : $CH_2O + HO_2^{\circ} \rightarrow CHO^{\circ} + H_2O_2$

Réaction II.3-15 : $CH_2O + OH^{\circ} \rightarrow H_2O + CHO^{\circ}$

Réaction II.3-16 : $CHO^{\circ} + O_2 \rightarrow CO + HO_2^{\circ}$

Réaction II.3-17 : $CHO^{\circ} + M \rightarrow CO + H^{\circ} + M$

II.3.5.2. Impact de la présence de formaldéhyde sur la combustion

D'après Konno *et al.* [139], le formaldéhyde diminuerait le dégagement d'énergie pendant la flamme froide et rallongerait le délai d'auto-inflammation. Par contre, il aurait tendance à augmenter le dégagement de chaleur lors de la flamme chaude et à diminuer la durée de combustion (Figure II.3-8).

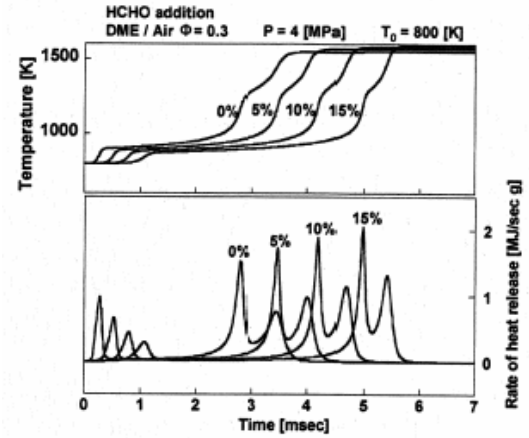


Figure II.3-8 : Température et dégagement de chaleur avec différents taux de formaldéhyde, expériences [139]

D'après Yamaya *et al.* [140;141], l'effet inhibiteur ou promoteur de l'addition de formaldéhyde dépendrait des domaines de température, i.e. si la combustion débute en régime de flamme froide ou de flamme chaude. Le formaldéhyde apparaît comme ayant un effet inhibiteur en régime de flamme froide, et promoteur dans les domaines des hautes températures. Les auteurs montrent que le formaldéhyde a un effet promoteur sur les combustions sans flamme froide (Figure II.3-9) car le délai d'auto-inflammation devient plus court et le pic de pression plus élevé à partir d'une certaine concentration (Figure II.3-10). Cet impact du formaldéhyde a été corrélé par une étude réalisée par Furutani *et al.* [142] et par Morsy [143] avec du méthane (car la combustion du méthane ne donne pas lieu à une flamme froide) et un effet promoteur a été montré.

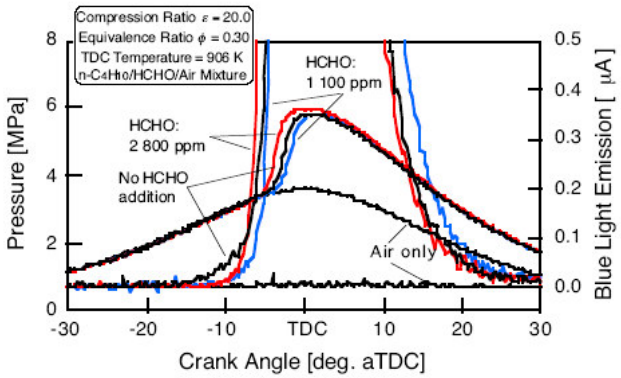


Figure II.3-9 : *Mise en valeur de l'effet promoteur du CH_2O pour une combustion sans flamme froide, expériences, n-butane [141]*

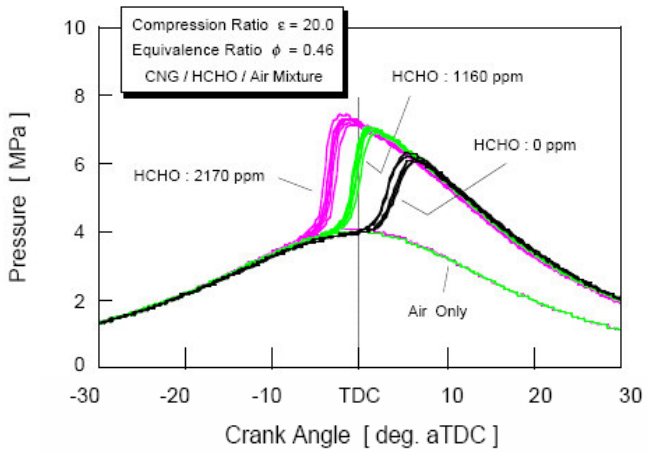


Figure II.3-10 : *Mise en valeur de l'effet promoteur du CH_2O pour une combustion sans flamme froide, expériences, CH_4 [142]*

Les essais de Konno *et al.* [139], Yamaya *et al. [140;141]*, et Machrafi *et al.* [64] montrent que l'ajout de formaldéhyde a un effet inhibiteur pour une combustion dans le régime de flamme froide. La flamme froide va même jusqu'à disparaître dans certaines conditions pour ne laisser uniquement place qu'à une combustion en régime de flamme chaude [141] (Figure II.3-11). Cette inhibition dans le régime de flamme froide est due à la Réaction II.3-15 consommatrice de OH° mais qui, dans ce domaine de températures, est une réaction de terminaison car les réactions avec le CHO°

ne peuvent pas avoir lieu [64], le formaldéhyde est alors consommateur de radicaux et non producteur [139].

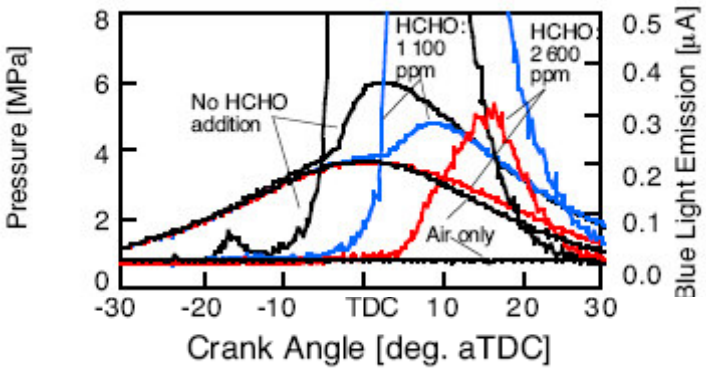


Figure II.3-11 : *Mise en valeur de l'effet inhibiteur du HCHO pour une combustion en régime de flamme froide, expériences, n-butane [141]*

II.3.6. Impact des hydrocarbures imbrûlés

Très peu d'études ont été réalisées sur l'impact des hydrocarbures imbrûlés des gaz EGR sur la combustion. Les hydrocarbures imbrûlés ont, en majorité, une structure plus légère que les hydrocarbures admis en tant que carburant. Ces hydrocarbures, souvent de type paraffines linéaires, peuvent avoir, dans certains cas, une réactivité plus élevée que les hydrocarbures entrant dans la composition des carburants ce qui pourrait permettre une accélération des réactions d'oxydation du mélange.

II.3.6.1. Impact de l'ajout de méthane

Sato *et al.* [144], montrent quant à eux seulement un effet inhibiteur du méthane sur une combustion avec du DME. En effet, la présence de méthane entraînerait une augmentation de délai d'auto-inflammation, mais aussi une augmentation du pic de pression et de la température cylindre, ainsi qu'un dégagement de chaleur plus élevé du fait de la diminution du domaine de la flamme froide qui devient inexistante à forte injection de méthane (Figure II.3-12).

Une étude de Dubreuil *et al.* [59] montre que l'impact de l'ajout de méthane est quasi inexistant sur les différents carburants testés, cela pouvant provenir du fait que la réactivité du méthane est très faible face à la réactivité du n-heptane, de l'isooctane et du toluène.

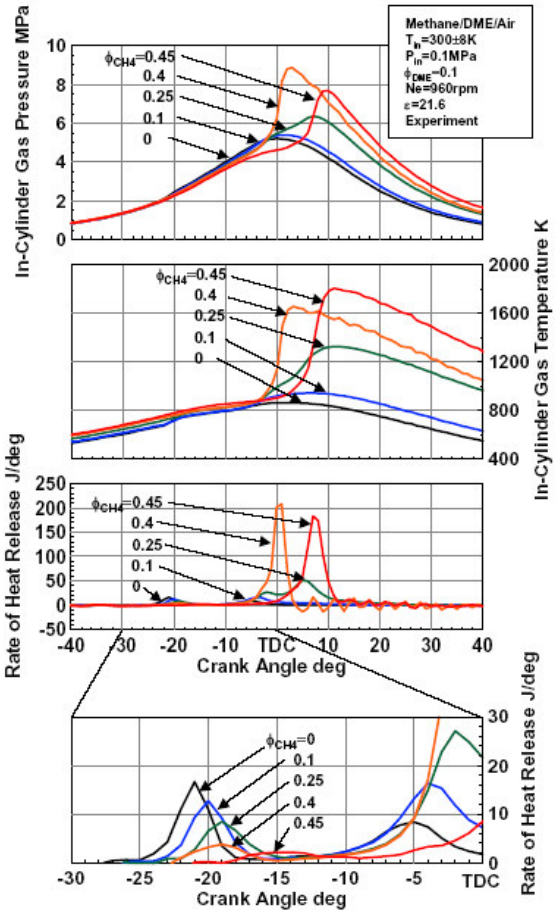


Figure II.3-12 : Variation du taux d'introduction du méthane sur la pression cylindre, la température cylindre et le dégagement de chaleur, expériences, DME [144]

II.3.6.2. Impact de l'ajout d'hydrocarbures plus complexes

D'après Moréac *et al.* [128;134], il semblerait que les hydrocarbures imbrûlés (dans leur cas, le mélange d'hydrocarbures était constitué de : 4ppmv de CH_4, 5ppmv de C_2H_4, 0,4ppmv de C_2H_6, 4ppmv de C_2H_2, 1,5ppmv de C_3H_6, et 1,2ppmv de 1-C_4H_8) puissent avoir un effet promoteur de la combustion de certains carburants. En effet, au dessus de 850K, l'introduction d'hydrocarbures imbrûlés, en réacteur parfaitement agité, entraîne une accélération des réactions d'oxydation de l'isooctane et du toluène. Cependant, cette introduction n'a aucun effet sur du n-heptane. De même, en dessous de 850K, il n'y a aucune influence des hydrocarbures imbrûlés introduits sur le déroulement de la combustion.

D'après Amano et Dryer [137], l'effet de l'ajout d'éthane sur une combustion de méthane est relativement faible, mais l'effet est accélérateur. Il est à noter que, plus la pression d'essai est élevée, plus l'effet accélérateur de l'ajout d'éthane est perceptible.

Ainsi, certaines espèces composantes de l'EGR semblent avoir un effet inhibiteur ou promoteur sur l'initiation et le déroulement de la combustion (Tableau II.3-1). Cependant, la majorité des essais réalisés pour comprendre l'impact de ces espèces a été réalisée avec des moyens d'essais différents d'un moteur HCCI, ce qui pourrait modifier l'importance de l'impact de l'ajout de ces espèces par la recirculation de gaz brûlés. De plus, souvent ces espèces n'ont pas été étudiées dans des gammes réalistes de teneurs à l'échappement.

Tableau II.3-1 : *Récapitulatif de l'influence de certaines espèces sur l'initiation et le déroulement de la combustion*

Espèce ajoutée	Impact sur l'initiation de la combustion	Impact sur le déroulement de la combustion
CO_2 / H_2O (gaz inertes)	↗ délai d'auto-inflammation	↘ pic de dégagement de chaleur ↗ durée de combustion
N_2 (gaz inerte)	pas d'impact	↘ pic de dégagement de chaleur ↗ durée de combustion
CO	↗ délai d'auto-inflammation *pour une combustion de méthane et de DME* Pas d'effet notable du CO sur l'initiation de la *combustion de n-heptane, isooctane, méthanol et toluène*	↗ pic de dégagement de chaleur ↘ durée de combustion *pour une combustion de méthane et de DME* Pas d'effet notable du CO sur *une combustion de n-heptane, isooctane, méthanol et toluène*
NO	*A basses températures :* *si faible concentration :* ↘ délai d'auto-inflammation *si forte concentration* : ↗ délai d'auto-inflammation *A hautes températures* : ↘ délai d'auto-inflammation	non connu
NO_2	↘ délai d'auto-inflammation	non connu
CH_2O	*Si combustion avec flamme froide* : ↗ délai d'auto-inflammation *Si combustion sans flamme froide* : ↘ délai d'auto-inflammation	*Si combustion avec flamme froide* : ↗ pic de dégagement de chaleur ↘ durée de combustion
CH_4	↗ délai d'auto-inflammation *pour une combustion avec du DME, sinon avec du n-heptane, de l'isooctane et du toluène :* pas d'effet	Pas d'effet *sur le n-heptane, isooctane et toluène.* *Pour le DME,* disparition de la flamme froide et ↗ délai d'auto-inflammation
HC imbrûlés	↘ délai d'auto-inflammation *pour l'ajout d'éthane sur du méthane et pour l'ajout d'un mélange de CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_2H_2, C_3H_6, 1-C_4H_8 sur de l'isooctane et du toluène*	↗ pic de dégagement de chaleur

II.4. Conclusion

Ce chapitre bibliographique a permis de présenter de manière non exhaustive les principaux travaux de la littérature portant sur les paramètres influençant la combustion HCCI ainsi que ceux étudiant l'influence de certaines espèces composantes de l'EGR sur les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures. Il résume ainsi les données actuelles sur l'effet chimique potentiel de la recirculation de gaz brûlés mais aussi leurs limites.

Ainsi, la combustion HCCI est un "nouveau" mode de combustion nécessitant un contrôle important. Ce contrôle de la combustion se fait actuellement, entre autres, par un fort taux d'EGR. Malgré une utilisation intensive de ces gaz brûlés dans les moteurs actuels, peu d'études ont été menées, jusqu'à ce jour, sur l'impact chimique de la composition des gaz EGR sur l'initiation et le déroulement de la combustion. Seules certaines études ont été menées sur l'interaction de certains gaz brûlés sur les gaz frais admis, se portant uniquement sur les espèces les plus importantes quantitativement telles que le CO, le NO, le NO_2 et le CH_2O. Cependant, certaines études se contredisent suivant le mode d'exploration comme les expériences ou la simulation. De plus, la composition des gaz EGR réellement admis est peu connue puisque l'hypothèse d'étude souvent retenue consiste à considérer que : les gaz traversant le circuit EGR ont la même composition que les gaz d'échappement, à ceci près que ces gaz chauds peuvent être influencés par les baisses successives de température dues aux échangeurs. Les connaissances se limitent, actuellement, à l'influence de CO_2, CO, N_2, H_2O, O_2, NO_X, CH_2O et HC imbrûlés légers sur les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures. Ces espèces ont différents effets sur la combustion : elles peuvent la promouvoir ou l'inhiber. Par exemple, différentes études ont montré le pouvoir promoteur de CO, NO (s'il s'agit d'une combustion dans le domaine des hautes températures, ou dans le domaine des faibles températures mais à faible teneur en NO), CH_2O (s'il s'agit de combustion sans flamme froide), ainsi qu'un pouvoir inhibiteur de NO (s'il s'agit d'une combustion dans le domaine des faibles températures et à forte teneur en NO), CH_2O (s'il s'agit d'une combustion avec flamme froide) et de certains hydrocarbures imbrûlés.

Il s'est avéré lors de cette étude bibliographique qu'aucun essai n'avait été réalisé dans le but de déterminer la composition des gaz brûlés recyclés afin de les comparer à la composition des gaz d'échappement. L'étude de cette composition constituera ainsi la première partie de ce travail de thèse. Cette première phase a alors été réalisée sur moteur afin de déterminer la composition précise des gaz brûlés par prélèvements de gaz le long du circuit EGR et de réaliser des cartographies de compositions selon les carburants utilisés et les points de fonctionnement, tout ceci permettant une meilleure compréhension des sources influençant la composition des gaz brûlés recyclés. En effet, il s'était aussi

avéré que peu d'expériences avaient été réalisées pour comprendre l'impact des paramètres du moteur sur la composition des polluants à l'échappement et donc sur la composition des polluants dans les gaz recyclés.

De plus, de nombreux auteurs se sont intéressés à l'impact de CO, NO, NO_2 et CH_2O sur les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures. Cependant, ces essais n'ont été réalisés que très rarement sur moteur réel et avec des teneurs totalement incompatibles avec les concentrations possibles en sortie du moteur. Ainsi, le principal but de cette thèse concerne l'étude du potentiel de ces diverses espèces sur le contrôle de la combustion HCCI étoffée par des données expérimentales obtenues en étudiant d'autres composants des gaz brûlés tels que les aldéhydes ou les HC imbrûlés.

III

Dispositifs expérimentaux

Table des matières du chapitre III

III.1. Moteur monocylindre HCCI 85

III.1.1. Caractéristiques du moteur utilisé 85

III.1.1.1. Configuration du moteur 85

III.1.1.2. Configuration du circuit EGR 87

III.1.1.3. Incorporation d'additifs gazeux 88

III.1.1.4. Formulation des carburants utilisés 89

III.1.2. Mise au point du système de prélèvement des gaz 91

III.1.3. Prélèvements des gaz EGR pour analyses 93

III.1.3.1. Prélèvements baie 5 gaz 94

III.1.3.2. Prélèvements des HC légers C_1-C_9 94

III.1.3.3. Prélèvements des aldéhydes et des cétones 95

III.1.3.4. Prélèvements des HAP 96

III.1.4. Analyse des gaz prélevés 98

III.1.4.1. Analyse des HC imbrûlés totaux, de CO, CO_2, O_2 et NO_X 98

III.1.4.2. Analyse des HC de type C_1-C_9 par GC-FID 98

III.1.4.3. Analyse des aldehydes et cétones par HPLC 99

III.1.4.4. Analyse des HAP par GC-MS 100

III.1.4.5. Autres types d'analyses 101

III.1.4.6. Problèmes rencontrés 101

III.1.5. Répétabilité des essais 101

III.1.5.1. Variation cycle à cycle du moteur 101

III.1.5.2. Répétabilité des essais 101

III.1.5.3. Répétabilité des analyseurs 102

III.1.5.3.a. Répétabilité de la baie 5 gaz 102

III.1.5.3.b. Répétabilité du chromatographe GC-FID 102

III.1.5.3.c. Répétabilité du chromatographe HPLC 103

III.1.5.3.d. Répétabilité du chromatographe GC-MS 103

III.1.6. Représentation des résultats en moteur 104

III.1.6.1. Mesures des délais 104

III.1.6.2. Représentation des dégagements d'énergie 104

III.2. Réacteur auto-agité par jets gazeux 105

III.2.1. Principe de fonctionnement du réacteur auto-agité 105

III.2.2. Prélèvement des gaz brûlés pour analyses 107

III.2.3. Analyse des gaz 108

III.2.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier 108
III.2.3.2. Chromatographie en phase gazeuse..... 109

III.2.4. Répétabilité des essais 110

III.2.5. Représentation des résultats en réacteur..... 111

Afin d'étudier la composition des gaz brûlés ainsi que leur influence sur l'initiation et le déroulement de la combustion HCCI, deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés : un moteur monocylindre HCCI (IFP) et un réacteur auto-agité par jets gazeux (CNRS, ICARE). L'utilisation de ces deux dispositifs permet une approche différente mais complémentaire de l'effet des gaz brûlés : une globale et proche de l'utilisation industrielle (en moteur) et une plus fine mais nécessitant des simplifications dans le choix des conditions expérimentales (en réacteur).

III.1. Moteur monocylindre HCCI

III.1.1. Caractéristiques du moteur utilisé

III.1.1.1. Configuration du moteur

Les essais sur banc moteur ont été réalisés avec un moteur Audi V6 Diesel à injection directe adapté en moteur monocylindre avec une configuration NADI™(Narrow Angle Direct Injection). Les principales caractéristiques du moteur et du système d'injection sont données, respectivement, dans le Tableau III.1-1 et le Tableau III.1-2.

Tableau III.1-1 : Caractéristiques du moteur utilisé

Diamètre du piston	78,3mm
Course	86,4mm
Longueur de bielle	158mm
Cylindrée	416cm^3
Taux de compression	15 : 1
Taux de swirl	1,3

Tableau III.1-2 : Caractéristiques du système d'injection utilisé

Système d'injection	Common-Rail Bosch
Nombre de trous	6
Diamètre des trous	0,14mm
Angle de nappe	60°
Perméabilité de l'injecteur	340mL/30s/100bar

Le bol du piston étant avec une configuration NADI™, sa géométrie est telle que les jets d'injection sont guidés par le téton. La configuration NADI™ est un concept développé par l'IFP qui, grâce à un profil de bol particulier, un angle de nappe étroit et un swirl assez bas, permet au moteur de fonctionner en mode HCCI à faibles charges et en mode conventionnel à fortes charges (Figure I.2-2). Cependant, lors de nos expériences, nous nous sommes limités au domaine HCCI puisque seul ce mode nécessite un fort taux de recirculation de gaz brûlés. D'après [38;145], nous avons supposé que le moteur fonctionnait en mode HCCI lorsqu'il respectait les critères d'émissions et de stabilité moteur présentés ci-dessous. Seuls les points respectant ces différents critères ont été définis comme valides.

Tableau III.1-3 : Critères de limitation du fonctionnement en mode HCCI

Critères	Valeurs maximales
NOx	0,1g/kWh
Particules	0,1g/kWh
Fumées	2 FSN
Stabilité moteur (coefficient de variation)	<5%

Les différentes études menées lors de la thèse ont nécessité l'intervention de personnel dans la cellule de banc avec le moteur tournant. Du fait de ces conditions expérimentales, les conditions de fonctionnement du moteur ont été limitées afin de s'affranchir de tout problème de sécurité. Le domaine de fonctionnement en mode HCCI étant déjà plus limité que le mode de fonctionnement en mode conventionnel, ces contraintes ont restreint encore plus les gammes de fonctionnement. Les limites de certains paramètres ont été définies par expériences, tels que la température d'admission ou la richesse, car ne présentaient pas d'impact sur la sécurité mais, selon les valeurs, le moteur fonctionnait en mode HCCI ou un mode conventionnel. Les différents domaines de réglages possibles sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III.1-4 : Domaines de fonctionnement possibles avec ce moteur HCCI

Paramètres	Domaine d'utilisation
Pression rail	600 à 1200bar
Température admission	45 à 70°C
Richesse	0,5 à 0,8
Régime moteur	1500 à 2500tr/min
PMI	3 à 6bar

Les gaz frais et les gaz recyclés sont préalablement mélangés au niveau du plénum avant d'être admis. La pression du plénum est réglée manuellement afin d'obtenir des conditions opératoires identiques, indépendantes de la variation de la pression atmosphérique et de la variation du taux d'EGR. La pression cylindre est mesurée à l'aide d'un capteur de pression AVL (QH33D). Les pressions plénum, échappement et cylindre sont en fait chacune une moyenne de valeurs acquises sur 100 cycles moteur avec une fréquence de 0,1°V (Degrés en angle Vilebrequin).

Les températures admission et échappement sont, quant à elles, mesurées via des thermocouples de type K. Le relevé est en fait une moyenne de valeurs sur 30s. La température cylindre n'est pas mesurée mais calculée via le logiciel ANADID grâce aux lois de la thermodynamique. Le logiciel de calcul ANADID est brièvement présenté dans l'Annexe I. La richesse est, elle, calculée par la baie 5 gaz par comparaison entre les différentes mesures de polluants (Annexe I).

III.1.1.2. Configuration du circuit EGR

Le moteur est équipé d'un circuit de recirculation des gaz d'échappement avec deux échangeurs permettant de réguler la température des gaz brûlés avant leur réadmission (Figure III.1-1). Le circuit EGR est un circuit de 1,7m de long et de 24mm de diamètre intérieur. Le premier des échangeurs est refroidi par l'eau moteur (à environ 90°C) et le second refroidi par l'eau adoucie (à environ 45°C), ce qui permet d'obtenir une gamme étendue de régulation en température pour les gaz brûlés et donc aussi une gamme étendue en température à l'admission. Dans la plupart des cas (sauf cas de l'étude de l'impact de la température), la température des gaz brûlés en sortie du second échangeur est constante à 70°C. Le flux des gaz brûlés qui sont recyclés est contrôlé électroniquement par une vanne placée vers la sortie du circuit.

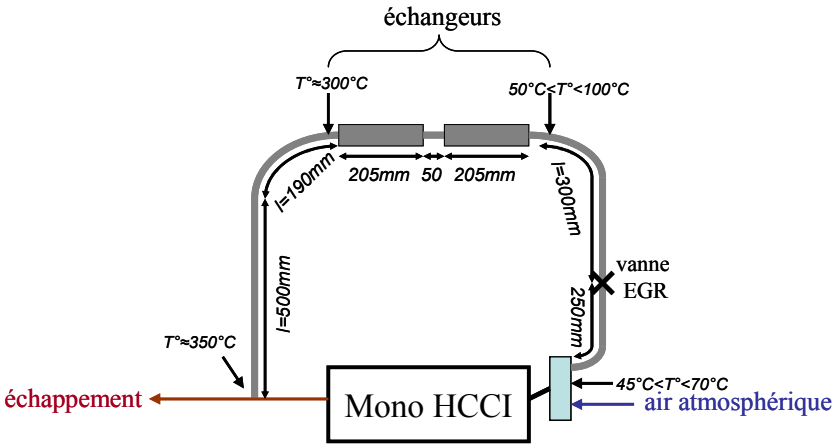


Figure III.1-1 : Modélisation du circuit EGR équipant le moteur d'essai

Du fait des forts taux de recirculation, entre 45% et 70%, les débits de gaz recyclés sont assez élevés, ainsi, même si le circuit est relativement long, le temps de passage de ces gaz dans le circuit n'excède pas 0,30s. Le taux d'EGR est mesuré grâce à l'analyseur 5 gaz Pierburg AMA2000, via la mesure précise de la teneur en CO_2 à l'admission[15], équipé d'un filtre en céramique spécifique pour ce relevé. Il est alors important de noter que lors de nos expériences, les gaz EGR sont les véritables gaz de l'échappement qui sont recyclés et non pas des gaz synthétiques issus de bouteilles. La variation cycle à cycle du moteur ayant été évaluée à moins de 3% (Figure III.1-2), cette variation cycle à cycle entraîne ainsi une variation de la combustion, et donc aussi, peut-être, sur la composition des gaz EGR. Cependant, il a été supposé que la variation de la composition des gaz EGR était négligeable car elle était déjà prise en compte dans l'estimation de la répétabilité des essais et parce que cette variation cycle à cycle était faible.

[15] *La mesure du taux d'EGR est calculée à partir des teneurs en CO_2 via la relation suivante :*

$$Tx_{EGR\%} = 100.\frac{[CO_2]_{adm} - [CO_2]_{air}}{[CO_2]_{EGR} - [CO_2]_{air}}$$

Le filtre en céramique utilisé pour la mesure du taux d'EGR ayant des pores fins, il s'encrasse facilement. Les valeurs relevées au niveau du banc moteur sont alors légèrement faussées au fur et à mesure des essais dans la journée. Pour remédier à ce problème, le filtre est changé chaque matin, et les cinq premiers relevés de taux d'EGR sont supposés juste. Ces premières valeurs relevées servent alors à recalculer les taux d'EGR des autres essais du jour ayant comme caractéristiques communes : le régime moteur N, le richesse Φ, la pression admission P_2 et la température admission T_2. Le calcul du taux d'EGR est explicité dans l'Annexe I. Il est important de noter que la déviation des valeurs entre le taux d'EGR mesuré et le taux d'EGR calculé a toujours été inférieure à 10% même pour les points extrêmes sujets à de forts encrassements. Cependant, les valeurs de taux d'EGR indiquées dans la suite sont les valeurs recalculées.

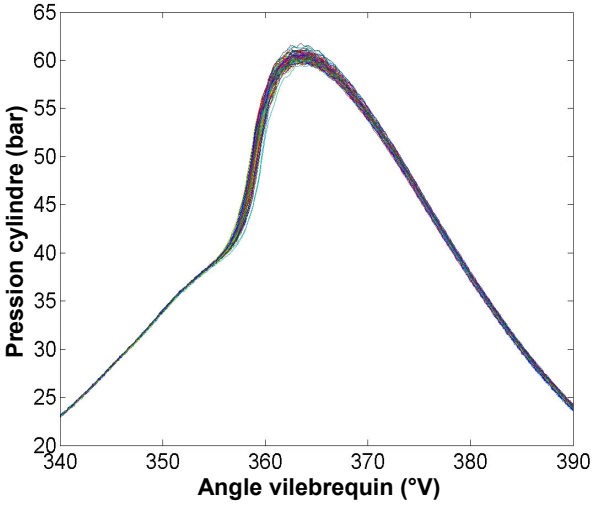


Figure III.1-2 : Variabilité de la pression cylindre cycle à cycle (représentation de 100 cycles), carburant=gazole EN590, N=1500tr/min, PMI=3bar, Φ=0,73

III.1.1.3. Incorporation d'additifs gazeux

Afin de réaliser l'étude sur l'influence des espèces composantes de l'EGR, certains additifs gazeux ont été incorporés dans les gaz à l'admission. Les gaz sont ajoutés en sortie du circuit EGR afin qu'ils puissent ensuite se mélanger avec les gaz frais dans le plénum (Figure III.1-3).

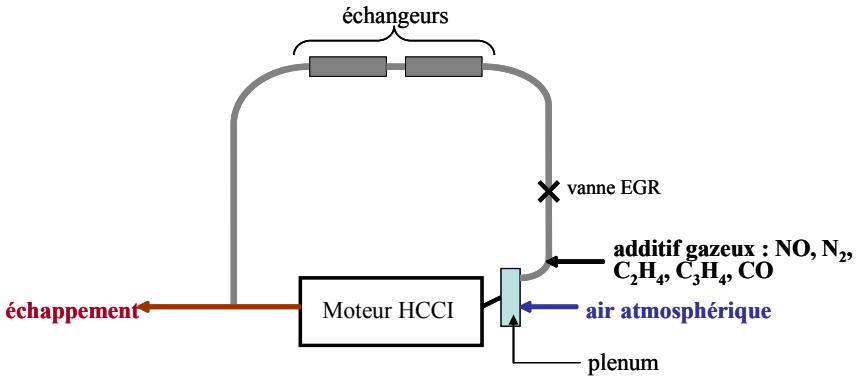


Figure III.1-3 : Circuit EGR avec ajout de gaz modèles

Il est important de noter que les gaz utilisés issus des bouteilles sont en fait des mélanges binaires, i.e. les gaz modèles sont dilués avec N_2 : CO à 5%, le propadiène, l'éthylène, et NO à 2%. C'est pourquoi, pour cette étude, nos essais de référence sont réalisés avec une dilution supplémentaire avec N_2 pur en bouteille, dilution équivalente à celle produite par N_2 en présence dans les mélanges binaires. C'est aussi pour cela qu'à fort ajout d'espèces, et donc à forte dilution par N_2, les valeurs des essais de référence sont différents par rapport aux essais de référence avec une faible dilution par N_2.

III.1.1.4. Formulation des carburants utilisés

Afin de valider nos résultats sur un domaine le plus étendu possible, et pour pouvoir tester l'impact de la formulation du carburant sur le déroulement de la combustion, et surtout sur la composition des gaz brûlés recyclés, nous avons utilisé différentes formulations de carburant.

Pour nos essais, nous avons utilisé un carburant de base : un gazole peu soufré (<50ppm), répondant à la spécification européenne carburants EN590 et ayant un indice de cétane de 53, qui a été ensuite additivé avec des carburants modèles. Ce gazole, dont la composition détaillée est présentée dans la Figure III.1-4, est globalement composé de 39,4% de paraffines, de 34,7% de naphtènes (condensés ou non), et de 25,9% d'aromatiques (% massique).

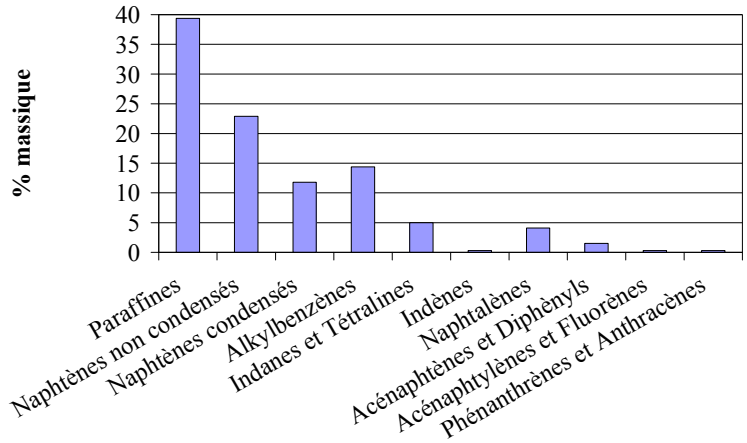
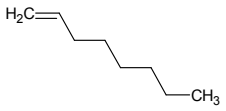
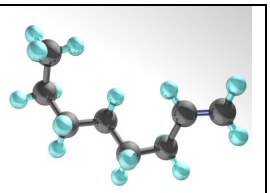
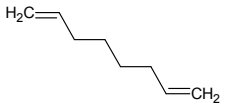
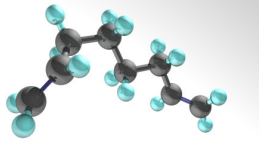
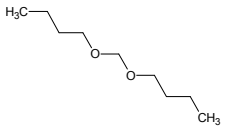
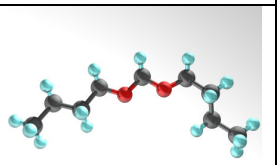
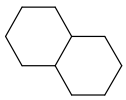
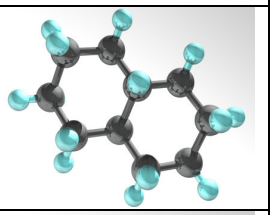
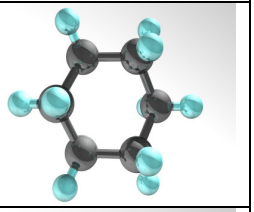
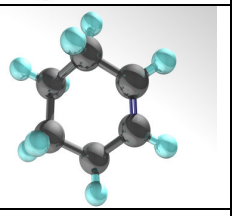


Figure III.1-4 : Analyse chimique du gazole EN590 indiquant les pourcentages massiques des différentes familles chimiques constitutives

Les molécules incorporées dans le gazole de référence ont été choisies afin de représenter, chacune, une famille chimique différente ou du moins de comporter une spécificité chimique. Les molécules ajoutées à cette base gazole ont été (Tableau III.1-5) : une oléfine (1-octène) pour sa double liaison C=C, une dioléfine (1,7-octadiène) pour ses deux doubles liaisons C=C, un acétal (butylal) pour la présence d'atomes d'oxygène dans sa structure, deux naphtènes (décaline, cyclohexane) pour leur structure cyclique et pour pouvoir tester l'impact du nombre de cycles dans la structure, un cyclo-alcène (cyclohexène) pour la présence d'une double liaison sur son cycle, et un ester méthylique (Ester Méthylique d'Huile Végétale EMHV) pour son utilisation actuelle en tant que biocarburant.

Tableau III.1-5 : Molécules ajoutées à la base carburant

1-octène	C_8H_{16}		
1,7-octadiène	C_8H_{14}		
butylal	$C_9H_{20}O_2$		
décaline	$C_{10}H_{18}$		
cyclohexane	C_6H_{12}		
cyclohexène	C_6H_{10}		
EMHV	$C_{17.7}H_{31.25}O_{1.15}$	R-C(=O)-O-CH_3	/

Les ratios gazole/additif sont exprimés en rapport volumique et sont indiqués après la composition du carburant utilisé, par exemple un mélange 90%vol. de gazole avec 10%vol. de 1-octène est indiqué gazole/1-octène (90/10) dans la suite de ce manuscrit. Il est à noter qu'outre le fait que les carburants vont avoir des spécificités chimiques, ils vont aussi avoir des spécificités en terme d'indice de cétane (Tableau III.1-6) puisque les molécules ajoutées ont des propriétés à l'auto-inflammation différentes.

Tableau III.1-6 : Propriétés des carburants utilisés (valeurs mesurées)

Carburant	Proportion (%vol.)	Indice de cétane	Densité (kg/m^3)
Gazole EN590	100	53,0 ± 4,5	836,0
Gazole + 1-octène	90/10	49,4 ± 4,0	822,9
Gazole + 1,7-octadiène	90/10	49,3 ± 4,0	824,4
Gazole + butylal	90/10	51,5 ± 4,2	835,95
Gazole + butylal	80/20	60,5 ± 5,2	835,9
Gazole + décaline	90/10	54,2 ± 4,6	842,0
Gazole + décaline	70/30	49,5 ± 4,0	854,0
Gazole + cyclohexane	90/10	50,4 ± 4,1	830,2
Gazole + cyclohexène	90/10	52,8 ± 4,4	833,5
Gazole + EMHV	99/1	53,0 ± 4,5	836,0
Gazole + EMHV	90/10	53,0 ± 4,5	840,4

III.1.2. Mise au point du système de prélèvement des gaz

Une des étapes-clés dans le déroulement de la thèse étant la connaissance précise de la composition des gaz au sein du circuit EGR, il a fallu créer un système permettant de prélever ces gaz sans modifier le fonctionnement et éviter tout phénomène de condensation ou de chimie réactionnelle pouvant détériorer la qualité des échantillons. A l'heure actuelle, la plupart des analyses chimiques nécessite un échantillonnage de gaz froids et dilués. Dans ce cas-ci, il a fallu mettre au point une méthode permettant d'échantillonner les gaz au plus près du circuit EGR sans système de dilution.

Afin de pouvoir mesurer de manière précise la composition des gaz EGR et leur évolution au sein du circuit, quatre points de prélèvement ont été réalisés. Ces localisations seront nommées dans la suite du rapport : "entrée circuit EGR", "amont échangeurs", "aval échangeurs", "sortie circuit EGR", en suivant le sens d'écoulement des gaz, i.e. de l'échappement du moteur HCCI vers l'admission de ce même moteur (Figure III.1-5). Ces quatre localisations ont été choisies de manière à ne pas dénaturer l'écoulement d'origine de ces gaz et en complémentarité avec les équipements d'origine du moteur (échangeurs, capteurs, thermocouples, ...), c'est pourquoi ces quatre points ne sont pas équidistants les uns par rapport aux autres.

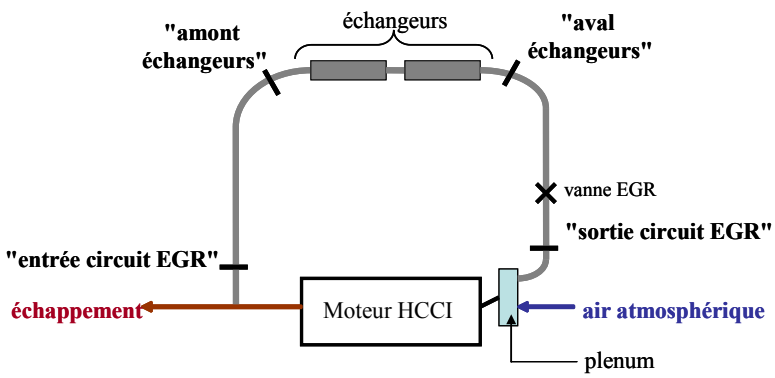


Figure III.1-5 : Modélisation du moteur HCCI avec signalisation de la localisation des points de prélèvements des gaz

Même si la localisation est différente pour les quatre points de prélèvement, la méthodologie de prélèvement est, elle, identique. Au niveau de chaque point de prélèvement, une vanne manuelle ¼ de tour en laiton a été installée afin de pouvoir isoler chacun d'entre eux lors de l'échantillonnage. Les vannes manuelles en laiton ont été privilégiées du fait de leur résistance aux hautes températures et de leur simplicité d'installation et d'utilisation. En effet, les vannes automatiques à siège téflon ne tiennent pas en température, et les vannes automatiques en cuivre et siège acier n'ont été utilisées que lors de suivis de contrôle de composition car, bien qu'elles soient conçues pour avoir une forte résistance aux hautes températures, il était impossible d'instrumenter et d'automatiser quatre vannes. De plus, il s'avère que l'utilisation de vannes en laiton présente moins de risques de réactions avec les gaz brûlés que lors de l'utilisation de vannes en cuivre. Enfin, il n'était pas judicieux de combiner des vannes manuelles et des vannes automatiques pour les différentes zones de prélèvement, afin de conserver un protocole de prélèvement semblable quel que soit le point de prélèvement. Les vannes manuelles en laiton ont donc été utilisées lors des études spécifiques et lors de la détermination de la composition fine des gaz brûlés.

Sur chacune des vannes, un système de répartition des gaz a été adapté afin de pouvoir prélever différents types de gaz en chacun des quatre points (Figure III.1-6). Ainsi sont branchés, en continu, sur chacun des points de prélèvement :

- une ligne chauffée reliée à la baie 5 gaz,
- une sortie reliée vers le système by-pass de l'analyseur aldehydes/cétones/HAP,
- ainsi qu'un branchement direct vers le système de prélèvement soit des aldehydes/cétones, soit des HAP, soit des HC.

Il est à noter qu'un thermocouple a été branché au niveau de chaque système de répartition afin de connaître la température réelle au niveau du prélèvement après le choc thermique subi par les gaz à la traversée des pièces métalliques.

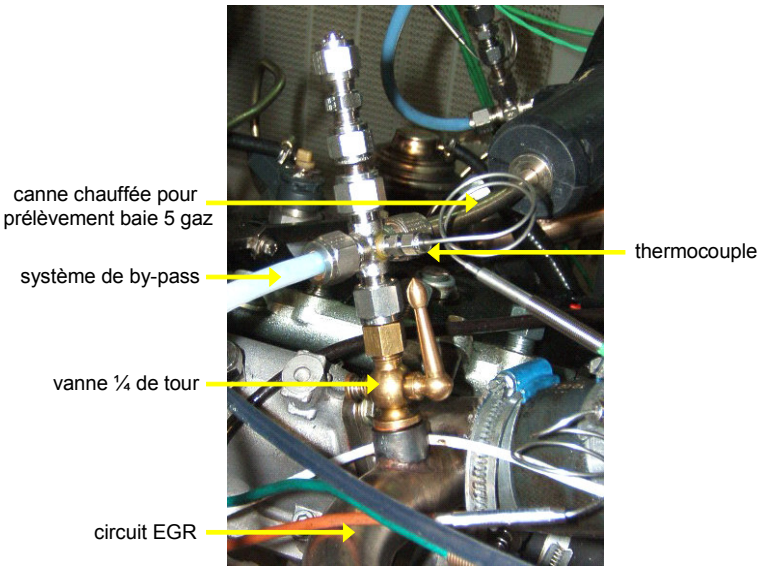


Figure III.1-6 : Système de répartition placé au niveau des points de prélèvement

Le débit de gaz dans le circuit EGR étant de 200 à 310L/min, selon le point de fonctionnement du moteur, le flux de gaz recyclés est supposé peu perturbé par les systèmes de prélèvement car le débit de prélèvement est au maximum de 12L/min, les quantités prélevées sont ainsi faibles par rapport au débit originel (< 6% du débit d'EGR). Comme montré sur la Figure III.1-6, le système de répartition est placé « à fleur » du circuit EGR, limitant les effets thermodynamiques dus à la présence de ces points de piquages. De plus, le diamètre intérieur étant relativement grand (24mm de diamètre intérieur), il a été supposé que la présence de la soudure et du trou de prélèvement n'influençait pas l'écoulement dans le circuit EGR. Nous avons donc fait l'hypothèse que le système de prélèvement n'influençait pas l'écoulement interne dans le circuit EGR.

III.1.3. Prélèvements des gaz EGR pour analyses

Afin de s'affranchir au maximum de toutes modifications de la composition chimique liée à la variation de la température et au cheminement des gaz vers les systèmes de prélèvements, les gaz devaient être échantillonnés chauds et non dilués. Les systèmes de prélèvement ont été modifiés en conséquence afin de pouvoir fonctionner sans système de dilution, ni de refroidissement ou chauffage. Pour obtenir une composition la plus précise possible, les teneurs en O_2, CO_2, CO, NO_X, HC totaux, HC C_1-C_9, aldéhydes/cétones et HAP ont été mesurées.

Il est à noter que la quantité d'eau n'a pas pu être mesurée. Cependant, elle a été calculée grâce à l'hypothèse de calcul de la combustion complète. Cela nous a permis, via des tables de calcul [146;147], de calculer les températures de condensation afin de contrôler si nous étions ou non aux limites du phénomène de condensation lors des prélèvements.

III.1.3.1. Prélèvements baie 5 gaz

Pour les polluants réglementés CO, NO_X et HC totaux, ainsi que pour CO_2 et O_2, une baie 5 gaz Pierburg AMA2000 a été utilisée. L'analyse des gaz provenant du circuit EGR n'a pas nécessité de modification de cette baie car cette dernière est équipée d'un système de porte-filtre avec 7 entrées permettant l'analyse en ligne de gaz provenant de 7 localisations différentes. Chaque point de prélèvement (au niveau du circuit EGR et au niveau de l'échappement) n'est relié que par une ligne chauffée jusqu'au dit porte-filtre, chaque point de prélèvement correspondant alors à une voie d'acquisition de la baie 5 gaz. Les débits de prélèvements ne peuvent pas être modifiés par rapport aux débits de prélèvements prévus par le fournisseur, le débit pour cette baie est alors de 12L/min, ce qui nous a contraint à conserver un débit d'EGR assez élevé afin de ne pas fausser la mesure lors du prélèvement.

Les gammes de détection de la baie 5 gaz sont de : 0 à 16%vol. pour CO_2, 0 à 21%vol. pour O_2, 0 à 10000ppmc pour les HC imbrûlés totaux, 0 à 100ppmv pour les NO_X, et deux gammes pour CO : de 0 à 2500ppmv et de 0 à 8%vol. L'incertitude de mesure liée à cette baie d'analyse est inférieure à 1% pleine échelle.

III.1.3.2. Prélèvements des HC légers C_1-C_9

Pour le prélèvement des HC légers de type C_1-C_9, de nombreux essais ont été réalisés et se sont avérés, pour la plupart des cas, infructueux. Deux méthodes ont finalement été retenues, une conventionnelle et une plus atypique.

La méthode conventionnelle réside dans le fait que les gaz sont prélevés directement au niveau des piquages grâce à une pompe VE112 et sont ensuite acheminés au niveau de l'entrée du chromatographe grâce à une ligne chauffée. Les gaz sont alors non dilués mais légèrement refroidis car ils sont régulés à la température de la ligne chauffée (la température maximale atteignable dans la ligne chauffée étant de 140°C). Les gaz peuvent ainsi subir de nombreuses réactions chimiques du fait du temps de séjour non négligeable dans la ligne chauffée (de l'ordre de quelques secondes) et du fait du gradient de température entre l'entrée et la sortie de la ligne chauffée. Cette méthode n'a été utilisée que rarement, uniquement lors de suivis de composition qualitatifs et non quantitatifs.

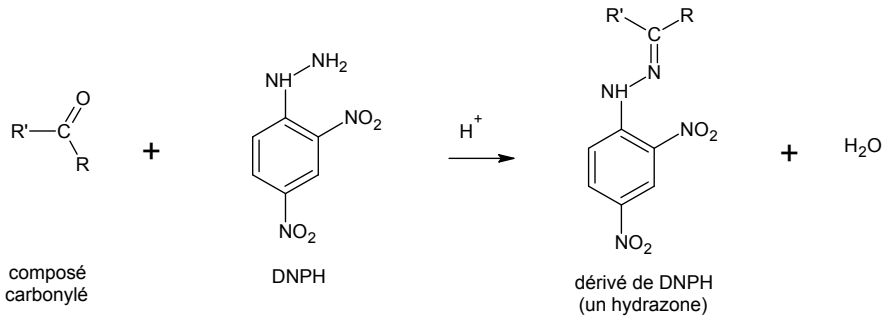
La deuxième, plus simple, consiste à prélever directement les gaz au niveau du piquage grâce à une seringue en verre calorifugée de 50mL. Cette méthode a l'avantage de fonctionner sans qu'il soit nécessaire de diluer ou de refroidir les gaz pour les échantillonner. Cette méthode a été la plus souvent employée du fait de sa simplicité de mise en œuvre et parce qu'elle permettait de conserver les gaz à leur niveau de température. Cependant, cette méthode nécessite de prélever manuellement l'échantillon au niveau la ligne EGR avec un moteur tournant, ce qui ne peut être réalisable qu'à des régimes et des

charges raisonnables (au maximum un régime de 2500tr/min et une PMI de 6bar) pour des raisons de sécurité.

III.1.3.3. Prélèvements des aldéhydes et des cétones

Le système de prélèvement des aldéhydes/cétones est basé sur l'emploi conventionnel de cartouches de DNPH (2,4-dinitrophenylhydrazine), de type Waters DNPH-Silice de 0,7mL, constituées de silice (360 mg) sur laquelle a été greffée de la DNPH (1mg). L'échantillon gazeux passe au travers de cette cartouche, les aldéhydes et cétones en présence réagissent instantanément et les hydrazones formés sont retenus sur ce support. En effet, la DNPH réagit avec les composés carbonylés afin de créer un dérivé stable, selon la Réaction III.1-1.

Réaction III.1-1 : Réaction de formation d'hydrazones à partir de composés carbonylés et de DNPH



Cette cartouche est munie à chaque extrémité d'un embout de type "Luer" pour faciliter l'élution des hydrazones par un solvant organique (Figure III.1-7). De chaque côté, un fritté en polyéthylène arrête les éventuelles particules contenues dans l'échantillon gazeux et évite ainsi une pollution interne des sites actifs. Un pré-filtre monté en ligne n'est donc pas nécessaire.

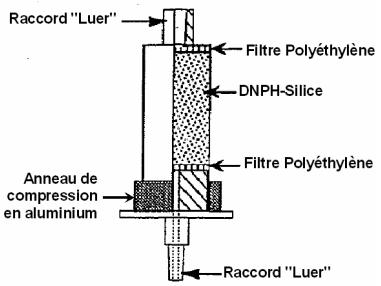


Figure III.1-7 : Cartouche de prélèvements aldéhydes/cétones [148]

Pour chaque prélèvement, deux cartouches (Figure III.1-7) sont mises en série afin de prévenir tous phénomènes de saturation des cartouches (normalement, dans le cas de gaz dilués, seule une cartouche est utilisée). Des portoirs en aluminium ont aussi été conçus pour pouvoir maintenir ces deux cartouches en position (Figure III.1-8).

Dans la phase de mise au point, il s'est avéré que les deux cartouches étaient nécessaires car la première était systématiquement saturée. La durée de prélèvement retenue pour la mesure des aldéhydes est de 180 secondes avec un débit de 0,4L/min, car avec un temps de prélèvement ou un débit de prélèvement plus long, il arrivait de saturer les 2 cartouches lors de la phase de mise au point, tandis qu'avec un temps de prélèvement ou un débit plus faible, les concentrations relevées étaient trop sujettes aux variations cycle à cycle du moteur.

Afin que les gaz soient forcés de traverser les deux cartouches, ils sont aspirés grâce à une pompe de prélèvement (type Tirouflet CM 1502), contrôlée par un débitmètre massique (type MKS), tous deux placés en aval des cartouches. Un compteur à gaz (type Schlumberger) permet de vérifier le volume prélevé. Ces systèmes permettent ainsi d'obtenir un débit de prélèvement constant quelle que soit l'expérience ainsi qu'un volume de prélèvement connu et contrôlé. De plus, avant de commencer le prélèvement, le système fonctionne d'abord par la voie "by pass". Ceci permet d'avoir un débit de prélèvement réel de 0,4L/min dès le début de la mesure, et nous assure d'avoir un débit d'EGR ne variant pas au début du prélèvement. Le nouveau débit d'EGR (le débit d'EGR étant diminué par le débit de prélèvement) ayant eu le temps de stabiliser pendant le prélèvement en by-pass. La mesure n'est donc pas affectée, la phase de stablisation du débit s'effectuant pendant le prélèvement "by-pass".

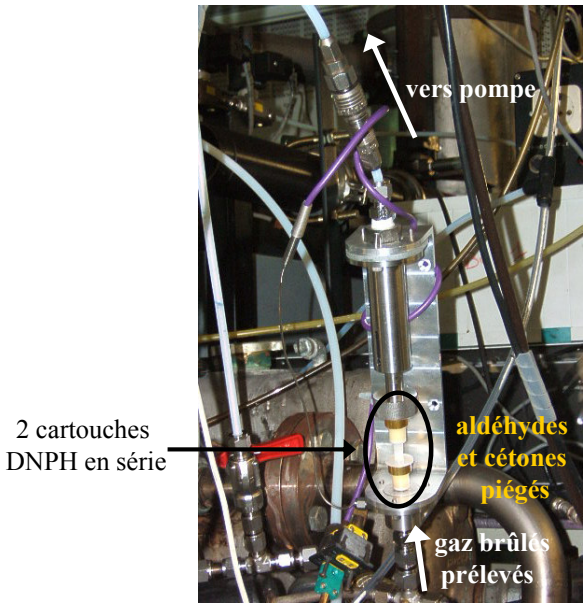


Figure III.1-8 : Support de prélèvements pour aldéhydes

III.1.3.4. Prélèvements des HAP

Le système de prélèvement des HAP est basé sur l'emploi conventionnel de cartouches constituées de 10g de XAD_2 (polystyrène avec du divinylbenzene) (Supelco) et de deux couches de laine de quartz (Figure III.1-9). L'échantillon gazeux passe au travers de cette cartouche, et les HAP gazeux sont ainsi piégés autour de la surface des billes de XAD_2. Les couches de laine de quartz

servent de filtres aux cartouches car elles arrêtent les éventuelles particules contenues dans l'échantillon gazeux et évitent une pollution interne des sites actifs. Les cartouches utilisées ont une capacité de 33mL et ont été conçues de telle manière à ce que chaque embout puisse être enlevé et être remplacé par un embout permettant une extraction par solvant (Accelerated Solvent Extraction = ASE) sans démontage complet de la cartouche de prélèvement (Figure III.1-9). A noter que les HAP particulaires n'ont pas été mesurés lors de nos expériences du fait des trop grandes difficultés de mise en œuvre du système d'analyse pour ces relevés.

Les cartouches de prélèvement pour HAP gazeux sont directement installées en sortie de vanne de prélèvement EGR. Les gaz sont donc prélevés directement au niveau du circuit EGR (Figure III.1-10). La durée de prélèvement des HAP est de 300 secondes avec un débit de 0,4L/min. En effet, tout comme avec le prélèvement des aldéhydes et des cétones, il a fallu trouver un temps et un débit adéquats et communs pour toutes les séries de mesures, sachant qu'il ne fallait pas que la cartouche soit saturée ni que la mesure des gaz soit trop soumise à la variation cycle à cycle du moteur.

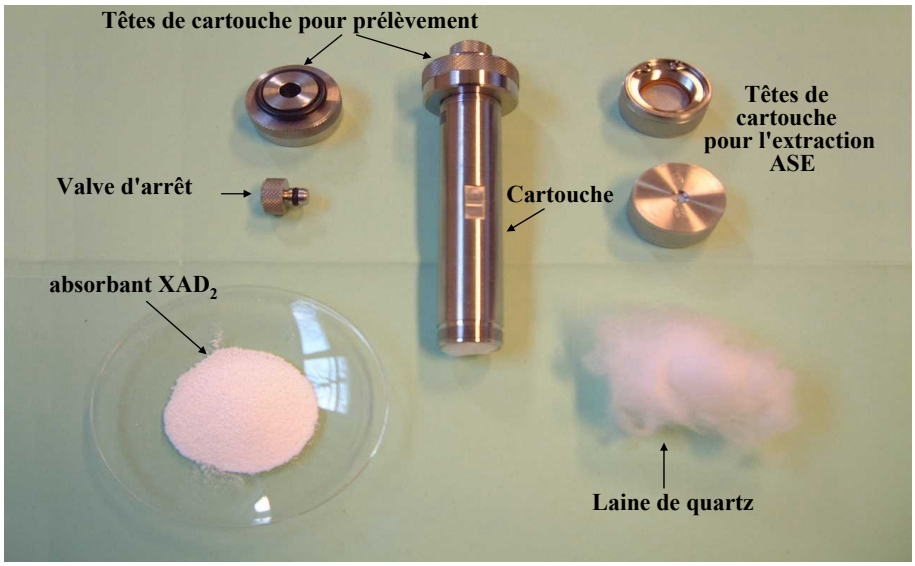


Figure III.1-9 : Composition des cartouches pour le prélèvement des HAP gazeux

Le prélèvement des HAP gazeux est réalisé à partir du même dispositif que pour celui des aldéhydes/cétones. Les HAP gazeux sont ainsi aspirés grâce à la pompe de prélèvement, contrôlée par le débitmètre massique. Le compteur à gaz permet de vérifier le volume prélevé. De même que pour le prélèvement des aldéhydes/cétones, le système fonctionne d'abord par la voie "by-pass" avant de réaliser le prélèvement pour les mêmes raisons que celles précédemment énoncées.

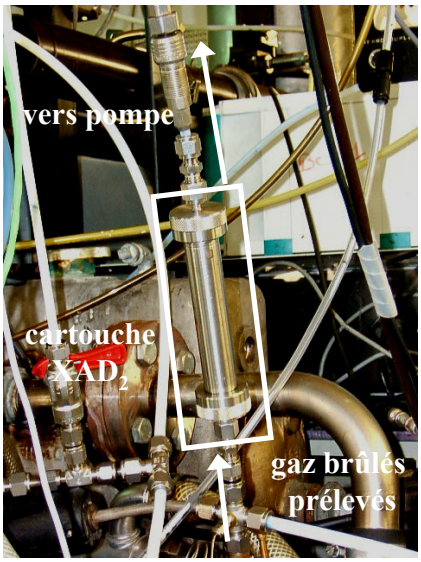


Figure III.1-10 : Cartouche de prélèvement HAP complète

III.1.4. Analyse des gaz prélevés

Afin d'étudier ces différents gaz échantillonnés, il nous a fallu employer différents types d'analyseurs : l'analyseur en ligne de la baie 5 gaz pour le CO, CO_2, O_2, NO_X et HC imbrûlés totaux ; un chromatographe en phase gazeuse (GC = Gas Chromatography) couplé à un détecteur à ionisation de flamme (FID = Flame Ionisation Detector) pour l'analyse des HC de type C_1-C_9 ; un chromatographe en phase liquide à haute performance (HPLC = High Performance Liquid Chromatography) pour l'analyse des aldéhydes et des cétones ; et un chromatographe en phase gazeuse GC couplé à un spectromètre de masse (MS = Mass Spectrometry) pour l'analyse des HAP.

III.1.4.1. Analyse des HC imbrûlés totaux, de CO, CO_2, O_2 et NO_X

Les analyses de CO, CO_2, O_2, NO_X et HC imbrûlés totaux sont réalisées grâce à la baie 5 gaz. Les gaz sont prélevés et analysés en "temps réel". Les valeurs de concentrations utilisées sont des valeurs moyennées sur 30s. Les valeurs acquises sont soit en g/kWh soit en ppm (ou %). Dans la suite, seule les valeurs en ppm (ou %) seront présentées du fait de leur plus grande facilité d'utilisation et d'exploitation celles-ci pouvant être comparées entre elles, même à des conditions moteur différentes.

III.1.4.2. Analyse des HC de type C_1-C_9 par GC-FID

Les HC de type C_1-C_9 ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à ionisation de flamme GC-FID. La chromatographie en phase gazeuse est une technique permettant de séparer des molécules au sein d'un mélange gazeux. Dans notre cas, la méthode de séparation des gaz est couplée avec un détecteur FID.

Le détecteur FID est basé sur l'oxydation des hydrocarbures. Ceux-ci traversent une flamme hydrogène/air afin d'être ionisés. Cette flamme est entourée par deux électrodes : une anode et une

cathode, créant une différence de potentiel électrique. Les molécules ionisées vont ainsi migrer soit vers la cathode soit vers l'anode selon leur polarité. Un courant d'ions s'établit alors. La mesure de la concentration en hydrocarbures est possible car l'intensité du courant est proportionnelle au nombre de molécules d'hydrocarbure par unité de volume, au débit au niveau de la flamme et au nombre d'atomes de carbone par molécule d'hydrocarbures. Les différentes espèces hydrocarbonées, sortant à des instants différents du chromatographe, vont pouvoir être analysées une par une et leur concentration être connue avec précision.

Il est cependant important de noter que les gaz étant non dilués et donc étant à des concentrations élevées mais inconnues, un débit de fuite à été utilisé. En effet, une fois que l'échantillon est injecté dans la boucle d'injection de 2mL du chromatographe, il est poussé par un flux d'Hélium vers la colonne de séparation mais une grande partie est éliminée avant par une vanne de fuite. Seule une petite fraction de l'échantillon pénètre dans ladite colonne. Dans notre cas, l'injection de l'échantillon dans la colonne se fait avec la vanne de fuite ouverte (mode split) avec un débit de fuite approximatif de 30mL/min. Les caractéristiques détaillées du chromatographe utilisé sont présentées dans l'annexe II.

L'utilisation de ce chromatographe pour l'analyse des HC permet de détecter 159 espèces différentes de type C_1-C_9, et permet de détecter 33 C_1-C_9 différents dans les gaz EGR, présentés dans l'Annexe III. Il est à noter que le taux de recouvrement entre l'analyse HC C_1-C_9 et les mesures de HC par la baie 5gaz se situe entre 20 et 45% (avec un taux de recouvrement médian de 35% sur l'intégralité de nos mesures), ce qui est normal pour des mesures de HC pour un moteur Diesel. L'incertitude de mesure de ce chromatographe est inférieure à 1% et le seuil de quantification est compris entre 0,9ppmc (pour le CH_4) et 1,5ppmc (pour le C_9H_{20}).

III.1.4.3. Analyse des aldehydes et cétones par HPLC

Une fois les gaz échantillonnés au sein des cartouches DNPH, les aldéhydes et cétones dérivés sont élués afin de pouvoir être analysés par chromatographie en phase liquide HPLC avec un solvant constitué à 65%vol. d'acétonitrile et de 35%vol. d'eau pure. Comme l'échantillon est en fait constitué de deux cartouches en série, la première (dans le sens de l'écoulement du gaz du circuit EGR vers la pompe) va être éluée afin d'obtenir un volume élué de 3mL, et la seconde afin d'obtenir un volume élué de 2mL. Le volume d'élution de la seconde cartouche est plus faible que celui de la première car cette cartouche est beaucoup moins concentrée en aldehydes et cétones puisque ceux-ci ont en majorité réagis avec la DNPH de la première cartouche. Ces deux volumes sont mélangés ensemble afin d'obtenir 5mL d'échantillon à analyser, dit "concentré". Un échantillon dilué est aussi créé à partir

de l'échantillon à analyser, i.e. à 1mL d'échantillon, 1mL de solvant d'élution va y être ajouté afin d'obtenir un échantillon dilué à 50%vol.

Ces échantillons sont ensuite analysés par HPLC. Les détails spécifiques du chromatographe utilisé sont présentés dans l'annexe II. Le volume injecté de l'échantillon "concentré" est de 20µL est permet l'analyse fine de 12 aldéhydes et de l'acétone (saturation des pics de formaldéhyde et d'acétaldéhyde). L'échantillon dilué est, quant à lui, injecté avec un volume de 7µL, ce qui permet l'analyse précise du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde. Il est à noter qu'il y a un bon recouvrement (variation < 2%) des espèces détectées lors des deux analyses, cependant, on ne peut pas s'affranchir de l'analyse de l'échantillon "pur" car certaines espèces sont sous le seuil de détection de l'analyseur dans le cas de l'échantillon dilué. Cela nous permet ainsi d'analyser 14 aldéhydes ainsi que l'acétone, présentés dans l'Annexe III.

L'incertitude de mesure de ce chromatographe est inférieure à 1% et le seuil de quantification est compris entre 0,002ppmv (pour le CH_2O) et 0,03ppmv (pour le C_8H_8O).

III.1.4.4. Analyse des HAP par GC-MS

Une fois les gaz brûlés échantillonnés au sein des cartouches de XAD_2, les HAP sont extraits avec du dichlorométhane sous pression, grâce à un extracteur de technologie ASE (Accelerated Solvent Extraction) de type Dionex ASE 200, pour obtenir un échantillon liquide. Cependant, il est à noter que, comme on ne peut pas connaître le volume d'élution de la cartouche, un étalon interne va être utilisé pour palier à ce manque de données. Afin que les échantillons puissent être analysés par GC-MS, ils sont préalablement dopés avec deux espèces : le phénanthrène D_{10} (397,80ng de dopant) et le chrysène D_{12} (40,18ng de dopant) qui servent d'étalons internes. On utilise du phénanthrène D_{10} (i.e. les 10 atomes d'hydrogène ont été substitués par 10 atomes de deutérium) et du chrysène D_{12} (i.e. les 12 atomes d'hydrogène ont été substitués par 12 atomes de deutérium) car le deutérium est un isotope de l'hydrogène rare dans la nature. Ces deux espèces lorsqu'elles sont détectées (les pics de phénanthrène D_{10} et le chrysène D_{12} ne se superposent avec aucun autre) ne peuvent provenir que du dopant et servent alors à quantifier le volume d'échantillon réellement injecté dans la colonne et donc à quantifier aussi les espèces présentes dans l'échantillon. Le volume injecté de l'échantillon est de 1,5µL.

Cela nous a permis de détecter 14 HAP différents dans les gaz EGR, présentés dans l'Annexe III.

L'incertitude de mesure de ce chromatographe est de l'ordre de 1% et le seuil de quantification maximum est de 0,2ppbv (pour le pyrène).

III.1.4.5. Autres types d'analyses

Le bruit du moteur est mesuré grâce à un analyseur de bruit AVL afin de s'assurer que certains additifs ou certaines conditions moteur n'entraînent pas une augmentation du bruit. De plus, des mesures de fumées ont été réalisées grâce à un opacimètre AVL 415S tout au long de nos expériences.

III.1.4.6. Problèmes rencontrés

Outre des problèmes de mise en oeuvre et d'autres rencontrés pendant la longue phase de mise au point, nous avons eu des problèmes lors de l'utilisation du matériel. En effet, du fait de la constante utilisation de ces différents systèmes d'analyse pour différents types d'études, ceux-ci se sont trouvés plusieurs fois en maintenance ou en réparation pendant nos études. Ainsi, pour certaines études présentées, il manque l'analyse de certaines espèces du fait de l'indisponibilité du matériel.

III.1.5. Répétabilité des essais

III.1.5.1. Variation cycle à cycle du moteur

Comme présenté dans le paragraphe III.1.1.2, les cycles du moteur varient les uns par rapport aux autres même en condition stabilisée. Cependant cette variation est inférieure à 3%. Les différentes valeurs acquises étant moyennées sur 100 cycles ou sur 30s, cette légère variation peut être négligée.

III.1.5.2. Répétabilité des essais

Comme précédemment montré par D. Alseda [149], les essais sur banc moteur sont répétables mais avec une certaine mesure de variabilité. En effet, afin de réaliser des essais optimaux, il faudrait une pression atmosphérique et une température ambiante constante. Cependant, nos essais moteurs ont été réalisés avec un banc ne pouvant pas réguler la température et la pression à l'intérieur de la cellule. De plus, selon si il s'agit des premiers essais réalisés dans la journée ou les derniers, le moteur n'est pas tout à fait dans la même configuration : i.e. chambre plus froide en début de journée, encrassement plus élevé des échangeurs et des filtres en fin de journée, etc.

C'est pourquoi, pour palier au maximum à ce problème, lors de l'étude des additifs gazeux, la référence avec le gazole sans additif est systématiquement refaite avant l'injection du gaz ; lors de l'étude d'un carburant différent de celui du gazole de référence, tous les points de fonctionnement sont refaits avec du gazole avant le changement du carburant, et les points de fonctionnement sont réalisés dans le même ordre que pour le gazole.

De plus, il est important de prendre en considération le fait que les essais ont eu lieu sur trois années, et que les moyens d'essais ont été partagés avec plusieurs autres études. Malgré des changements de pièces à "l'identique", entre autres le piston, le porte-injecteur, la buse, et la culasse, ces modifications ont certainement eu une influence sur nos résultats. C'est pourquoi les résultats d'une

même série d'expériences sont toujours comparés ensemble avec les essais de référence les plus proches, mais nous nous sommes abstenus de comparer ensemble les résultats des 3 ans de thèse.

III.1.5.3. Répétabilité des analyseurs

Comme les analyseurs étaient utilisés avec un protocole différant légèrement de celui d'origine, des tests de répétabilité sur l'analyseur 5 gaz ainsi que sur les chromatographes ont été réalisés.

III.1.5.3.a. Répétabilité de la baie 5 gaz

Les tests de répétabilité pour la baie 5 gaz ont été réalisés avec les conditions moteur suivantes : un régime de 1500tr/min, une PMI de 3bar et une richesse de 0,73. La variation mesurée est inférieure à 5% (Tableau III.1-7).

Tableau III.1-7 : Tests de répétabilité pour la mesure des HC totaux, NO_X, CO_2, O_2, et CO

	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3	Mesure 4	Mesure 5
HC totaux (ppmc)	2720	2661	2618	2720	2691
NO_X (ppmv)	6	6	6	6	6
CO_2 (%)	10,30	10,26	10,20	10,19	10,27
O_2 (%)	6,51	6,56	6,68	6,70	6,58
CO (%)	0,271	0,273	0,266	0,261	0,263

III.1.5.3.b. Répétabilité du chromatographe GC-FID

Les tests de répétabilité du chromatographe GC-FID pour l'analyse des HC C_1-C_9 ont été réalisés avec les conditions moteur suivantes : un régime de 1500tr/min, une PMI de 3bar et une richesse de 0,73. La variation mesurée est inférieure à 15% (Figure III.1-11).

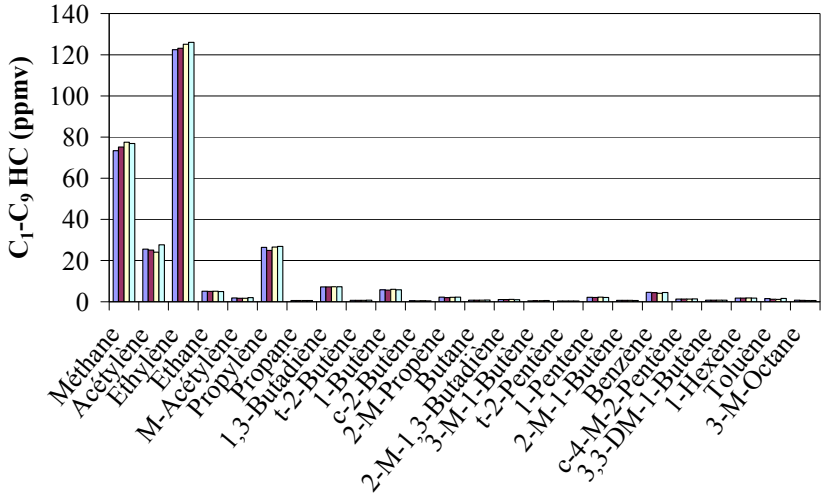


Figure III.1-11 : Tests de répétabilité pour la mesure des HC C_1-C_9

III.1.5.3.c. Répétabilité du chromatographe HPLC

Les tests de répétabilité du chromatographe HPLC pour l'analyse des aldéhydes et de l'acétone ont été réalisés avec les conditions de fonctionnement moteur suivantes : un régime de 1500tr/min, une PMI de 3bar et une richesse de 0,73. La variation mesurée est inférieure à 10%.

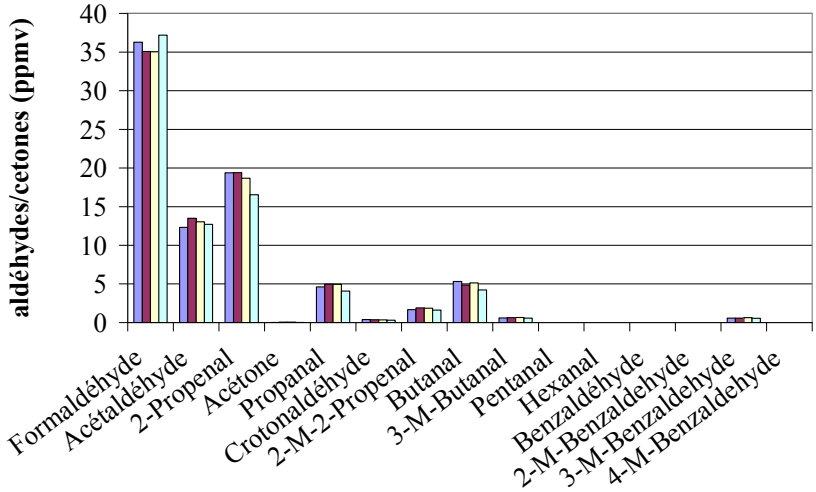


Figure III.1-12 : Tests de répétabilité pour la mesure des aldéhydes et de l'acétone

III.1.5.3.d. Répétabilité du chromatographe GC-MS

Les tests de répétabilité du chromatographe GC-MS pour l'analyse des HAP ont été réalisés avec les conditions de fonctionnement moteur suivantes : un régime de 1500tr/min, une PMI de 3bar et une richesse de 0,73. La variation mesurée est de l'ordre de 30% (Figure III.1-13). Cette valeur est relativement élevée car elle est due à l'incertitude sur la quantité injectée des deux dopants, à l'incertitude sur l'étalon de référence et au fort encrassement de la pré-colonne.

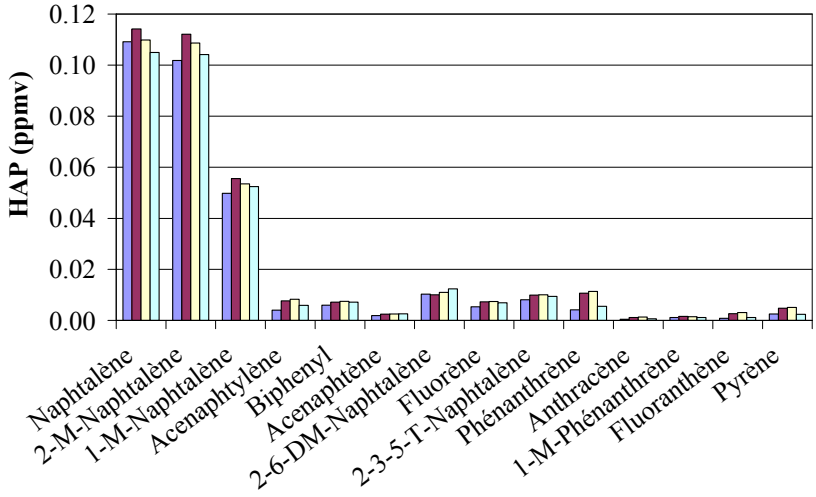


Figure III.1-13 : Tests de répétabilité pour la mesure des HAP

III.1.6. Représentation des résultats en moteur

III.1.6.1. Mesures des délais

Afin d'étudier au mieux les impacts sur l'initiation et le déroulement de la combustion, nous nous sommes focalisés sur le dégagement d'énergie et sur la fraction brûlée afin de pouvoir déterminer les impacts sur le délai d'initiation de la flamme froide (t_{FF}), le délai d'initiation de la combustion principale (t_{CP}) et le CA90 (Figure III.1-14).

Le délai d'initiation de la flamme froide est ici défini comme étant le délai entre la dernière injection de carburant et le pic de dégagement d'énergie pendant la flamme froide ; le délai d'initiation de la combustion est, quant à lui, le délai entre la dernière injection de carburant et le pic principal de dégagement d'énergie ; et enfin, le CA90 est l'angle vilebrequin correspondant à 90% de la fraction brûlée du carburant. A partir de ces données, la durée de fin de combustion peut ensuite être définie comme étant le délai entre le pic principal de dégagement d'énergie et le CA90.

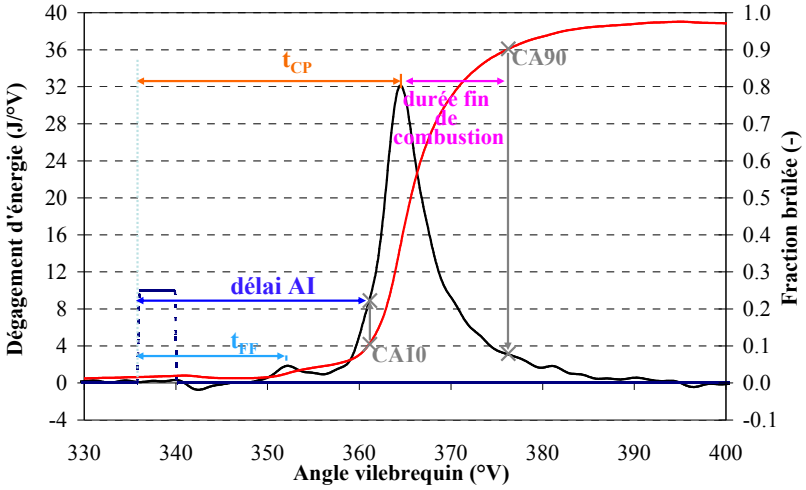


Figure III.1-14 : Représentation des délais de flamme froide et de combustion principale, ainsi que du CA90

III.1.6.2. Représentation des dégagements d'énergie

Les dégagements d'énergie peuvent être représentés sous deux formes : adimensionné par l'énergie totale fournie au cours d'un cycle ou non adimensionné. Conventionnellement, on représente les dégagements d'énergie de manière non adimensionnée, cependant cette réprésentation peut être mal adaptée lorsque l'on compare des carburants avec des propriétés différentes. Ainsi, dans la suite, les dégagements d'énergie seront exprimés en J/°V sauf lorsqu'il s'agit d'une comparaison de dégagement d'énergie de carburants différents, les dégagements d'énergie étant alors exprimés de manière adimensionnée en /°V.

III.2. Réacteur auto-agité par jets gazeux

Le réacteur auto-agité par jets gazeux ou Jet Stirred Reactor (JSR) permet d'étudier les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures en fonction de la température, mais aussi en fonction de la pression, de la richesse et du temps de séjour des gaz dans la zone réactionnelle. Le réacteur auto-agité permet ainsi de multiples combinaisons de fonctionnement car les gammes d'utilisation sont assez étendues (Tableau III.2-1).

Tableau III.2-1 : Gammes d'utilisation des paramètres réglables du réacteur auto-agité

Paramètres	Domaine d'utilisation
Pression	1 à 40 bar
Température	300 à 1250 K
Richesse	0 à - ∞ ; mais en pratique : 0,05 à 4
Temps de passage des gaz dans la zone réactionnelle	0,01 à 3 s
Pourcentage d'hydrocarbures dans le mélange air/combustible	0,025 à 1% (molaire)

III.2.1. Principe de fonctionnement du réacteur auto-agité

Les essais ont été réalisés avec un réacteur auto-agité par jets gazeux présenté en détail sur la Figure III.2-1 et la Figure III.2-2. La chambre réactionnelle est constituée d'une sphère en quartz de 29,5cm^3 de volume interne et de quatre injecteurs (Figure III.2-3), de 1mm de diamètre intérieur, opposés deux à deux pour une meilleure agitation des gaz admis et donc une meilleure homogénéisation du mélange. Cette sphère est placée dans deux fours indépendants (un pour le haut de la sphère et l'autre pour le bas) régulés en température, le tout étant dans une enceinte en acier remplie d'isolant thermique et pouvant résister à de fortes pressions.

La bonne homogénéité thermique dans la chambre réactionnelle est contrôlée, à chaque relevé en température, par un thermocouple (Pt-Pt/Rh 10%, 0,1mm de diamètre) qui se déplace le long de l'axe vertical du réacteur. Aucune variation de température, au sein de la chambre, supérieure à 10K n'a été autorisée (typiquement entre 2 et 5K) et aucun gradient de concentration n'a été relevé [150]. De plus, afin de conserver un certain contrôle sur l'homogénéité en température, les réactifs sont fortement dilués dans de l'azote (dans notre cas, seulement 0,1% molaire de réactifs sont introduits), limitant ainsi les élévations de températures dues à l'oxydation des hydrocarbures.

Les systèmes en amont de la chambre réactionnelle constituent les différentes sources d'approvisionnement en produits liquides et gazeux. En ce qui concerne les hydrocarbures liquides utilisés, ils sont injectés par une pompe HPLC (High Performance Liquid Chromatography) ayant été

préalablement dégazés manuellement, puis par un dégazeur en ligne. Le liquide est ensuite acheminé vers un atomiseur à orifice annulaire. Les gouttelettes de liquide obtenues par poussée d'un flux d'azote (< 50ppmv de O_2, < 1000ppmv d'Argon, < 5ppmv d'Helium), dit "secondaire" (50L/h), sont vaporisées dans une enceinte chauffée (vaporisateur). Le mélange homogène hydrocarbures/azote obtenu est ensuite acheminé jusqu'au point de mélange avec l'oxygène à travers un tube capillaire en quartz. Le système vaporisateur/atomiseur est maintenu à une température supérieure à la température d'ébullition du carburant afin d'éviter toutes formes de condensation de celui-ci.

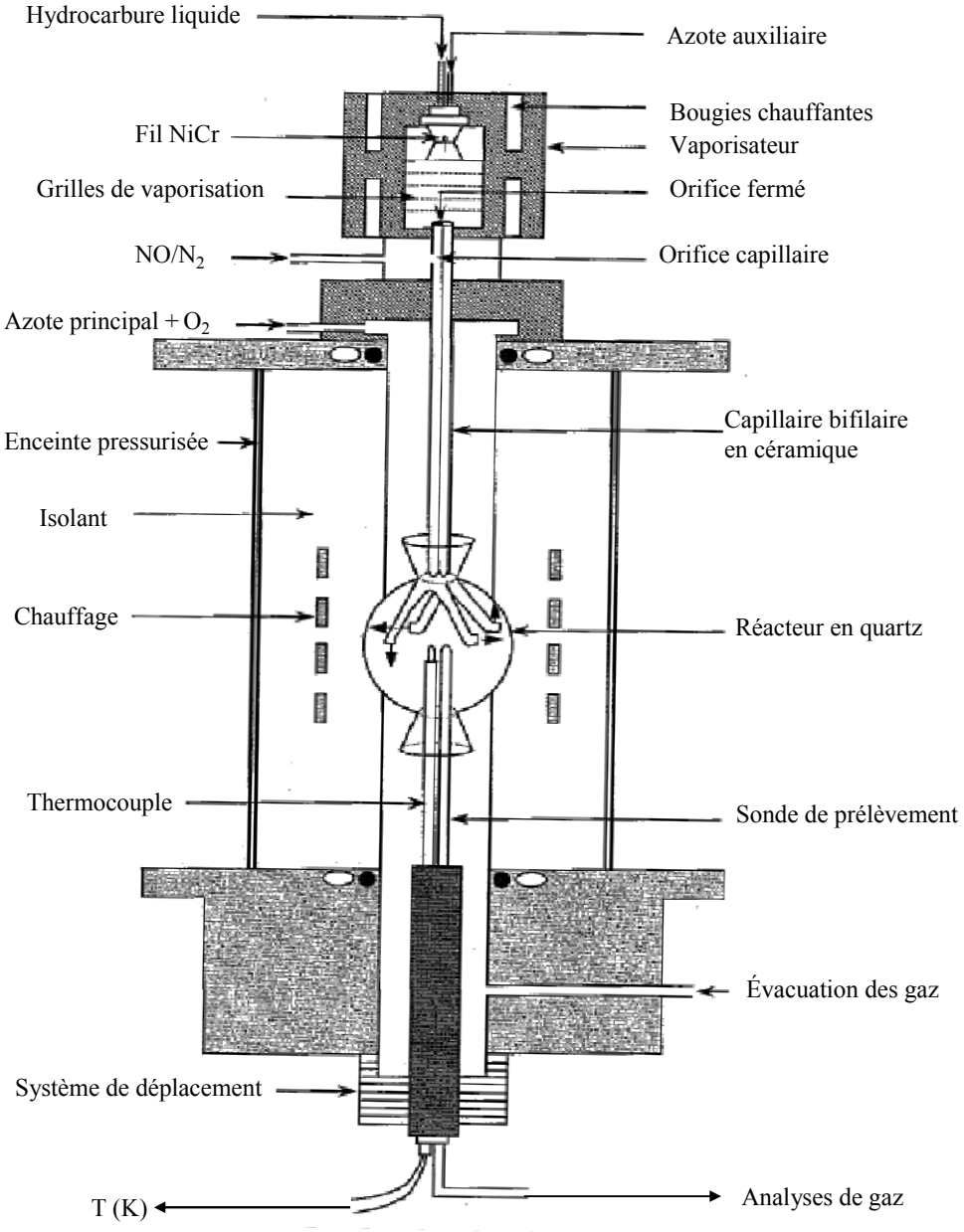


Figure III.2-1 : Schéma du réacteur auto-agité par jets gazeux utilisé [128]

L'azote principal et l'oxygène (pureté ≥ 99,95%) sont acheminés ensemble vers la chambre réactionnelle mais à l'extérieur des capillaires. Les autres gaz : NO, NO_2, mélanges binaires hydrocarbures gazeux/N_2, sont, quant à eux, acheminés par un autre capillaire. Ces gaz n'entrent en

contact qu'en amont des injecteurs avec le mélange O_2/N_2 et le mélange N_2/hydrocarbures pour éviter le risque de pré-réactions. Tous les gaz sont chauffés avant l'injection pour diminuer les gradients de température au sein de la chambre de réaction.

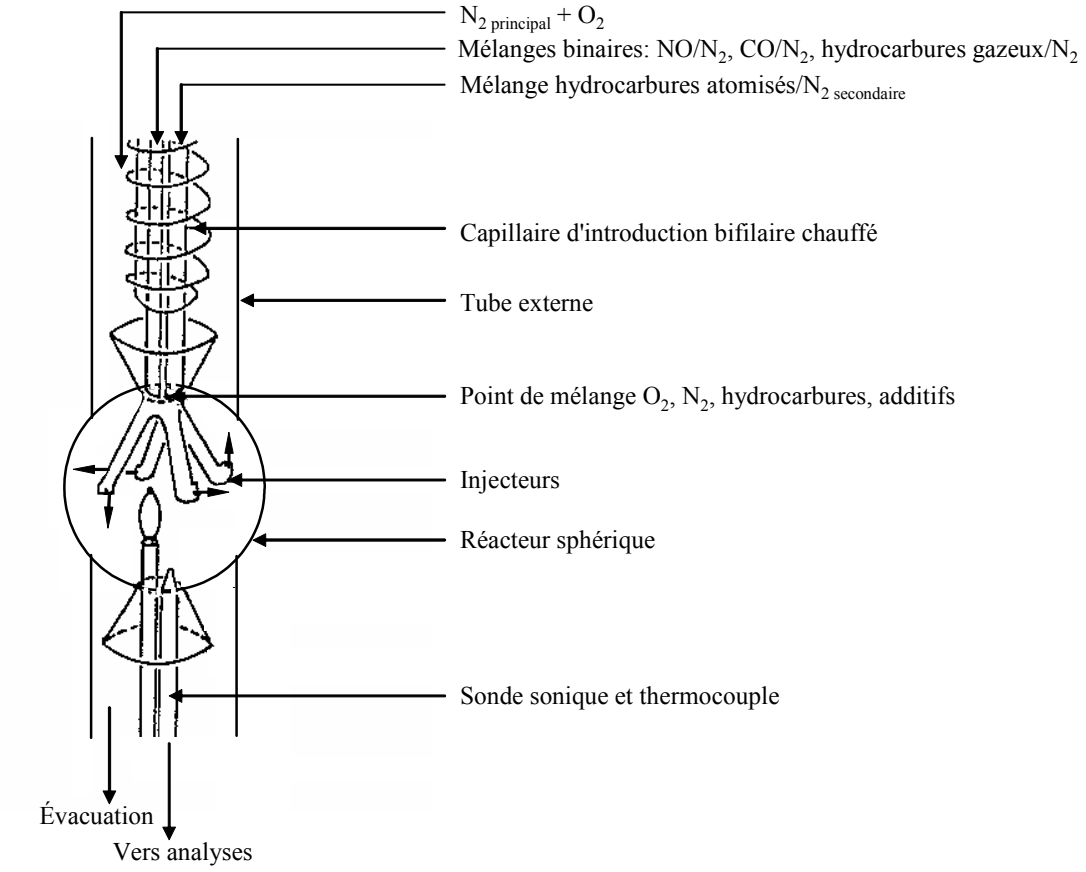


Figure III.2-2 : Schéma détaillé du réacteur [150]

Figure III.2-3 : Photo de la chambre réactionnelle

III.2.2. Prélèvement des gaz brûlés pour analyses

Une fois les gaz brûlés dans la chambre réactionnelle, ils sont ensuite évacués. Une partie de ces gaz sont prélevés afin d'être analysés. Ces gaz sont acheminés vers les différents systèmes d'analyse grâce à une microsonde sonique en quartz maintenue sous vide pendant l'expérience. Afin que les gaz mesurés en aval de la chambre soient révélateurs de la composition des gaz réellement en sortie de la chambre réactionnelle, les réactions chimiques sont figées par un abaissement de la pression et de la température à l'intérieur de cette sonde de prélèvement.

Les gaz analysés par spectroscopie InfraRouge par Transformée de Fourier (FTIR), après la microsonde de prélèvement, sont acheminés par une ligne chauffée à 150°C jusqu'à la cellule optique d'analyse, qui elle-même est chauffée à 120°C. Les gaz sont ainsi maintenus à température pour éviter tous phénomènes de condensation.

Les gaz analysés par GC, après la ligne chauffée à 150°C, sont acheminés par un circuit de prélèvement parallèle, préalablement mis sous vide, et sont recueillis dans des ballons en Pyrex de 1L avec une pression de 60mbar (45torr).

III.2.3. Analyse des gaz

Afin de pouvoir analyser la majorité des gaz en sortie du réacteur, deux techniques différentes d'analyse ont été utilisées, il s'agit de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectroscopie infrarouge par Transformée de Fourier. Ces deux méthodes permettent ainsi d'analyser :

- par FTIR : la vapeur d'eau, CO_2, CO, NO, NO_2, CH_2O, CH_3CHO, CH_3OH, C_2H_5OH, CH_4, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, le 1-octène, le n-heptane et le toluène.
- par GC : CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_3H_6, C_2H_2, C_4H_8, le 1,3-butadiène, le 1-pentène, l'éthanol, le propanal, le n-heptane, le toluène, H_2 et l'oxygène.

III.2.3.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie FTIR est basée sur l'absorption de rayonnements infrarouges par les gaz à analyser. Elle permet, via la détection de vibrations spécifiques de certaines liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans les gaz. Lorsque la longueur d'onde du faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule analysée, cette dernière va absorber le rayonnement et donc une diminution de l'intensité transmise sera mesurée.

Les nombres d'onde compris entre 3500cm^{-1} et 500cm^{-1} permettent, dans notre cas, d'évaluer les principales espèces présentes dans les gaz en sortie de réacteur. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption. Par conséquent, à un gaz de composition chimique donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le gaz en présence (Figure III.2-4, Figure Annexe IV - 1, Figure Annexe IV - 2 et Figure Annexe IV - 3). Cependant, il est important de noter que les molécules diatomiques symétriques comme H_2 et O_2, n'absorbent pas dans le domaine infrarouge. La spectroscopie FTIR permet ainsi d'analyser la composition des gaz en sortie de réacteur en terme de : H_2O, CO, CO_2, NO, NO_2, et hydrocarbures légers ou spécifiques. L'analyse FTIR consiste alors à mesurer les spectres d'absorption de ces gaz et distinguer la contribution de chaque espèce par rapport à des spectres étalons, ce qui permet de déterminer les gaz en présence mais aussi leur quantité.

De plus, il est important de noter que les hydrocarbures d'une même famille ont des spectres d'absorption similaires. C'est pourquoi l'analyse spectroscopique FTIR est couplée avec l'analyse

chromatographique en phase gazeuse. Les hydrocarbures uniquement analysés par FTIR sont donc soit des hydrocarbures très légers type CH_4 et CH_2O, soit des hydrocarbures lourds du type 1-octène, n-heptane et toluène. Les caractéristiques plus spécifiques du spectroscope FTIR employé sont présentées dans l'Annexe IV.

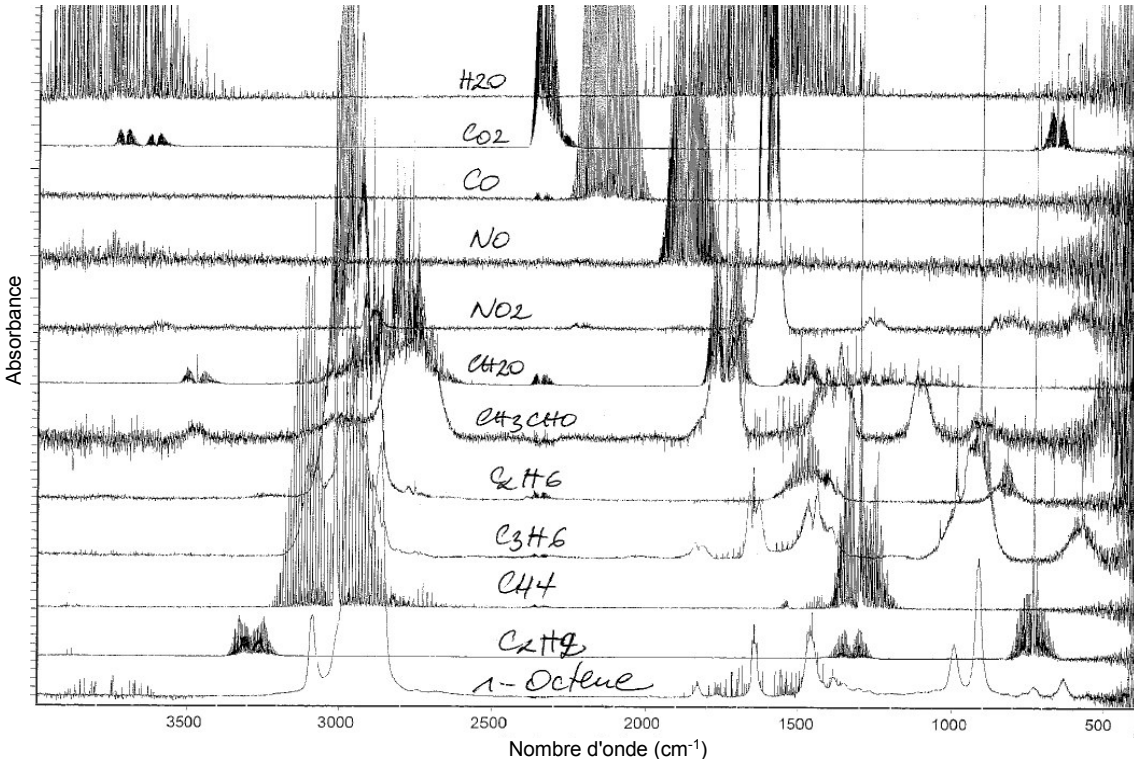


Figure III.2-4 : Spectres d'absorption des principaux gaz détectés par spectroscopie FTIR

III.2.3.2. Chromatographie en phase gazeuse

Pour les analyses en GC, trois détecteurs ont été utilisés pour nos expériences : un détecteur à conductibilité thermique (TCD = Thermal Conductivity Detector) et deux détecteurs FID.

Le détecteur TCD est basé sur le principe du pont de Wheatstone, le passage des molécules issues de la solution éluée va faire varier la tension. Cette variation est caractéristique du composant et de sa concentration car cette variation est due à la différence de conductibilité entre chaque composant. Le détecteur TCD permet la détection d'un grand nombre de molécules puisque la seule limite est que la molécule à analyser doit avoir une conductibilité thermique différente du gaz vecteur.

Dans notre cas, seules les molécules H_2 et O_2 ont été analysées avec le détecteur TCD et seuls les hydrocarbures jusqu'au C_5, ainsi que le n-heptane, le toluène, l'éthanol et le propanal ont été analysés avec les détecteurs FID.

Les caractéristiques plus spécifiques des trois chromatographes en phase gazeuse employés sont présentées dans l'Annexe IV.

Il est à noter que les gaz en sortie de ballons d'échantillonnage sont d'abord comprimés à l'aide d'un piston manuel à environ 1bar (750torr) avant d'être injectés dans les différents chromatographes. Cette compression de l'échantillon gazeux à analyser permet d'obtenir une meilleure détection.

III.2.4. Répétabilité des essais

Des tests de répétabilité des essais en réacteur auto-agité par jets gazeux ont été réalisés lors d'une étude par Dagaut *et al.* [151]. Cette étude avait pour but de quantifier la répétabilité du réacteur en question sur l'oxydation du n-heptane jusqu'à 800K pour des séries réalisées avec un an d'intervalle. La répétabilité est très forte car les points de relevés sont superposables d'une année sur l'autre (Figure III.2-5).

De plus, il a été montré que les mesures en GC et FTIR avait une incertitude relativement faible, de l'ordre de 1 à 2%. Pour ce qui est des espèces mesurées par les deux systèmes d'analyse : CH_4, C_2H_4 et C_2H_6, il a été montré que les valeurs étaient tout à fait conformes et les variations pouvaient être comprises dans l'incertitude de mesure, ce résultat a été corrélé par une étude sur les valeurs relevées de CO, CO_2 et de CH_4 avec les mêmes instrumentations [152].

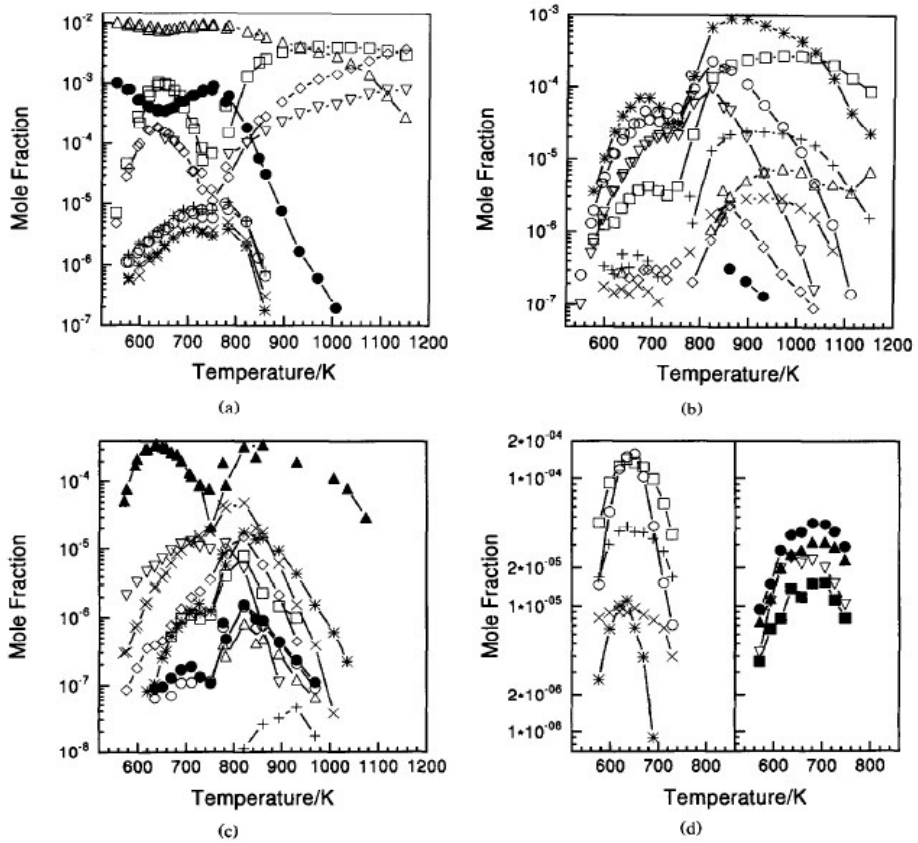


Figure III.2-5 : Fractions molaires des espèces obtenues par la réaction de 0,1% de n-heptane, 1,1% de O_2 et 98,8% de N_2 en fonction de la température (τ = 1 s, Φ = 1, P = 10 bar).

*Symboles (a) : ● n-heptane, + trans-2-heptène, * cis-3-heptène, ○ 1-heptène, × cis-2-heptène, Δ O_2, □ CO, ◊ CO_2, ▽ H_2 ; (b) □ CH_4, + éthane, * éthylène, × propane, ○ propène, Δ acétylène, ● allène, ◊ trans-2-butène, ▼ 1-butène ; (c) ▲ formaldéhyde, ● cis-2-butène, + propyne, * buta-1,3-diène, ○ trans-2-pentène, × 1-pentène, Δ cis-2-pentène, □ penta-1,3-diène, ◊ 1-hexène, ▽ trans-3-heptène ; (d) □ acétaldéhyde, + propanal, ○ méthanol, × acétone, * éthylène oxyde, ▽ butanal, ● cis-2-méthyl-5-éthyl-tétrahydrofurane, ▲ trans-2-méthyl-5-éthyl-tétrahydrofurane, ■ 2-propyl-tétrahydrofurane*

III.2.5. Représentation des résultats en réacteur

Pour analyser les résultats de nos études de l'influence de l'ajout d'espèces chimiques sur l'oxydation des hydrocarbures, nous nous sommes particulièrement focalisés sur l'oxydation du carburant, la formation de deux intermédiaires réactionnels : CO et CH_2O, et de deux produits de réaction : CO_2 et H_2O.

Tous les résultats sont exprimés en terme de fraction molaire d'espèce en fonction de la température de la chambre réactionnelle. Le réacteur n'est pas chauffé progressivement de 560K à 1160K, mais est chauffé pas à pas afin de pouvoir prélever les gaz, intermédiaires et produits réactionnels, aux températures voulues en mode stationnaire. Chaque point des courbes de fraction molaire en fonction de la température est donc un point de fonctionnement particulier, indépendant des autres, la température en réacteur étant à voir comme un paramètre de variation au même titre que la richesse ou le régime dans le cas d'une étude stabilisée en moteur.

Pour expliquer plus en détail les phénomènes, nous nous focaliserons en particulier sur la formation de CO et de CO_2. En effet, l'avancement de la réaction ainsi que la réactivité du mélange sont associés à la production de CO et de CO_2 (Figure III.2-6). Ainsi, si à une température donnée, le mélange A produit plus de CO et de CO_2 que le mélange B, le mélange A est dit plus réactif, la réaction d'oxydation du mélange A est alors plus avancée que celle du mélange B.

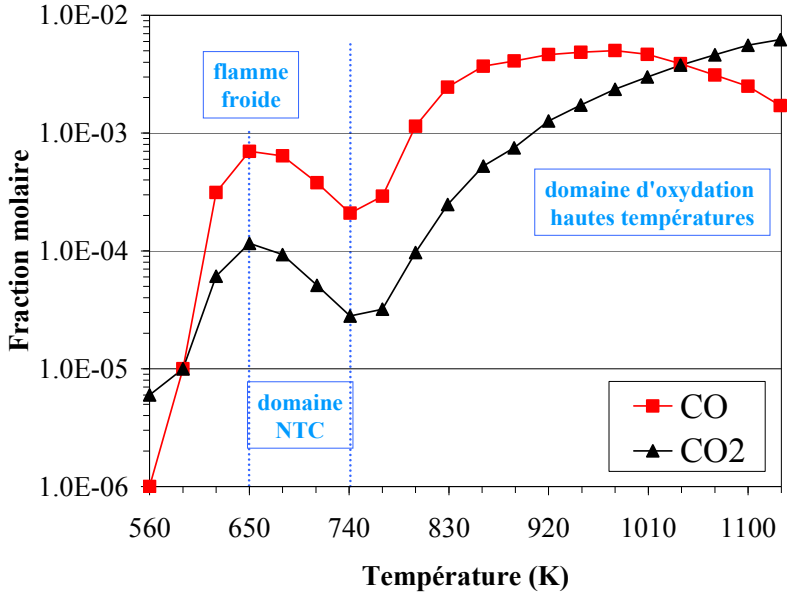


Figure III.2-6 : Représentation des résultats – production de CO et de CO_2 (1-octène, P=10bar, Φ=0,75)

Il est important de noter que dans le cas de l'ajout de molécules hydrocarbonées, nous avons normé les valeurs des fractions molaires de CO, CO_2, et CH_2O. Ainsi, si une augmentation de la production de CO et de CO_2 est observée avec l'ajout d'une molécule hydrocarbonée, elle ne peut

provenir que d'une variation de la réactivité du mélange et non de la variation de la quantité initiale de carbone.

Une autre grandeur a aussi été définie pour quantifier l'amplitude de l'effet du gradient négatif de température sur la réactivité : ΔNTC. Il s'agit de la différence de fraction molaire en carburant entre le début et la fin de l'oxydation dans le domaine NTC, i.e., avec nos carburants de base, entre environ 650K et 740K (Figure III.2-7).

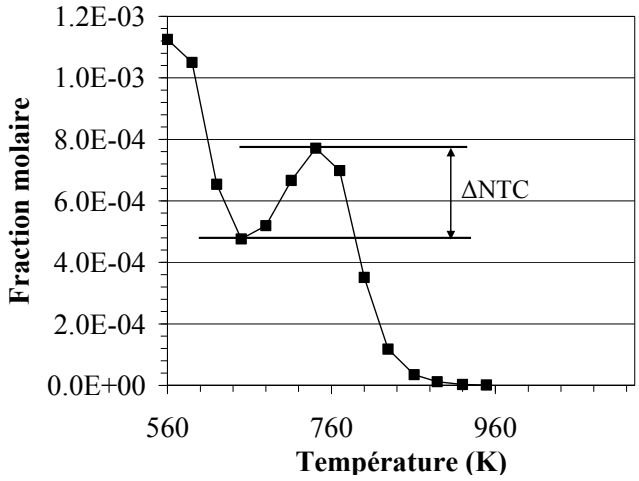


Figure III.2-7 : Représentation des résultats – amplitude ΔNTC (1-octène, P=10bar, Φ=0,75)

IV

Résultats : influence des paramètres de fonctionnement du moteur sur la composition des gaz brûlés

Table des matières du chapitre IV

IV.1. Influence de la richesse **117**

IV.1.1. Influence de la richesse sur la combustion *117*

IV.1.2. Influence de la richesse sur la composition des gaz EGR *119*

IV.1.2.1. Influence de la richesse sur la concentration en HC imbrûlés totaux 119

IV.1.2.2. Influence de la richesse sur la concentration en NO_X 120

IV.1.2.3. Influence de la richesse sur la concentration en CO 120

IV.1.2.4. Influence de la richesse sur la concentration en CO_2/O_2 121

IV.1.2.5. Influence de la richesse sur la concentration en HC C_1-C_9 121

IV.1.2.6. Influence de la richesse sur la concentration en aldéhydes et en cétones 122

IV.1.2.7. Influence de la richesse sur la concentration en HAP 122

IV.2. Influence de la PMI **123**

IV.2.1. Influence de la PMI sur la combustion *124*

IV.2.2. Influence de la PMI sur la composition des gaz EGR *124*

IV.2.2.1. Influence de la PMI sur la concentration en HC imbrûlés totaux 124

IV.2.2.2. Influence de la PMI sur la concentration en NO_X 125

IV.2.2.3. Influence de la PMI sur la concentration en CO 125

IV.2.2.4. Influence de la PMI sur les concentrations de CO_2 et O_2 126

IV.2.2.5. Influence de la PMI sur les concentrations des HC C_1-C_9 126

IV.2.2.6. Influence de la PMI sur les concentrations des aldéhydes et de l'acétone 127

IV.2.2.7. Influence de la PMI sur la concentration des HAP 128

IV.3. Influence de la température d'admission **129**

IV.3.1. Influence de la température d'admission sur la combustion *130*

IV.3.2. Influence de la température d'admission sur la composition des gaz EGR *130*

IV.3.2.1. Influence de la température d'admission sur la concentration en HC imbrûlés totaux 130

IV.3.2.2. Influence de la température d'admission sur les émissions de NO_X 131

IV.3.2.3. Influence de la température d'admission sur les émissions de CO 131

IV.3.2.4. Influence de la température d'admission sur les teneurs en CO_2 et O_2 132

IV.3.2.5. Influence de la température d'admission sur les teneurs en aldéhydes et en acétone 133

IV.4. Conclusion **135**

Actuellement, peu de données précises sont disponibles sur la composition des gaz brûlés dans le circuit EGR, avant leur réadmission. Avant toutes études sur l'impact chimique des espèces en présence dans le circuit EGR, nous avons décidé d'étudier de manière précise la composition des gaz recyclés ainsi que l'impact des différents paramètres de fonctionnement du moteur sur cette composition afin de pouvoir réaliser des cartographies de composition selon le point moteur et de dégager les ordres de grandeur de concentration de chacune des espèces présentes dans les gaz recyclés. Afin de s'affranchir d'une possible évolution de la composition des gaz au sein du circuit EGR due au design particulier de celui-ci, les résultats présentés sont ceux mesurés en entrée du circuit. Les paramètres étudiés sont : la richesse, la PMI, et la température des gaz à l'admission. L'étude de l'influence de ces paramètres sur le déroulement de la combustion a ainsi pu être réalisée afin de la comparer, et la valider, avec les données de la littérature, mais aussi a permis d'établir des données sur la composition réelle des gaz brûlés EGR en terme de concentration en HC totaux, NO_X, CO_2, O_2, CO, HC C_1-C_9, aldéhydes, cétones, et HAP.

Il est important de noter que, par la suite, les gaz brûlés qui sont recyclés via le circuit EGR seront appelés abusivement, par souci de simplification, "gaz EGR". Les valeurs du taux d'EGR sont calculées comme défini dans l'annexe I, section I.2.

IV.1. Influence de la richesse

La richesse[16] Φ de référence pour nos études est 0,73. Trois autres richesses ont été étudiées : 0,5, 0,65 et 0,8. En effet, pendant la phase de mise au point, nous avons pu établir qu'avec le moteur utilisé, une combustion stable et en mode HCCI pouvait être obtenue pour une plage de richesse se situant entre 0,45 et 0,85. Nous avons ainsi choisi ces 4 valeurs de richesse car elles représentaient tout le panel possible, dans notre cas, du mode HCCI.

IV.1.1. Influence de la richesse sur la combustion

Pour comprendre l'influence de la richesse sur l'initiation et le déroulement de la combustion, les points ont été réalisés à iso-réglage, i.e. avec comme paramètres constants : la PMI (PMI = 3bar), le régime (N = 1500tr/min), la pression P_2 et la température d'admission T_2, le phasage de l'injection (AVI = AVance à l'Injection par rapport au PMH) (dans cette partie, AVI2=55°V et AVI1=25°V), la pression du rail (P_{rail} = 600bar) et la formulation du carburant, tandis que certains paramètres peuvent varier pour garder les premiers constants et avoir la valeur en richesse désirée. Les paramètres sont : le débit d'air Q_{air}, le taux d'EGR Tx_{EGR}, et la durée d'injection Ti (Tableau IV.1-1). Cependant, bien que les gaz EGR peuvent évoluer avec la richesse du mélange, il n'a pas été prévu de rectifier cette composition à l'admission pour tester uniquement l'effet de la richesse car il était impossible de

[16] *Les valeurs de richesse utilisées tout au long du manuscrit sont les valeurs de richesse mesurées par la baie d'analyse 5 gaz comme décrit dans l'annexe I dans la section I.3.*

compenser les variations de composition puisqu'il s'agit des gaz provenant directement de l'échappement du moteur qui sont recyclés.

Tableau IV.1-1 : Variation des paramètres Q_{air}, Tx_{EGR}, et Q_{carb} pour la variation de richesse (exemple du gazole)

	Φ=0,8	Φ=0,73	Φ=0,65	Φ=0,5
Q_{air} (kg/h)	6,6	7,5	8,5	10,7
Tx_{EGR} (%)	62,3	60,7	53,8	45,8
Q_{carb} (mg/cycle)	8,3	8,3	8,4	8,4

Tous nos essais ont montré un impact similaire de la variation de la richesse. Seules deux courbes sont présentées (Figure IV.1-1 et Figure IV.1-2), mais l'influence de la richesse a été testée avec un régime de 1500tr/min et 2000tr/min, une PMI de 3 et 6bar, et différentes formulations de carburants. En mode HCCI, plus le mélange air-carburant est riche, plus le délai d'auto-inflammation est long, plus la durée de combustion est longue, accompagnée d'une diminution de la pression cylindre maximum, d'où un pic de dégagement d'énergie plus faible. L'augmentation de la richesse du mélange entraîne donc une combustion beaucoup moins "violente" (par exemple, dans le cas du mélange gazole/butylal (90/10) avec un régime de 1500tr/min et une PMI de 3bar, le pic de dégagement d'énergie est environ 50% plus faible dans le cas d'une richesse 0,8 par rapport à une richesse 0,65) avec une baisse du bruit intrinsèque du moteur (par exemple, pour les essais avec le gazole EN590, un régime de 1500tr/min, et une PMI de 3bar : $bruit_{\Phi=0,5}$=90dB et $bruit_{\Phi=0,8}$=75dB). En effet, pour conserver une PMI constante, le taux d'EGR doit être augmenté afin de compenser l'augmentation de richesse. Cette augmentation du taux d'EGR entraîne une plus grande dilution du mélange, ce qui conduit à un délai d'auto-inflammation beaucoup plus long (par exemple, pour le cas du gazole avec un régime de 1500tr/min et une PMI de 3bar, le pic de dégagement d'énergie est atteint avec 11,4°V de retard dans le cas d'une richesse de 0,8 par rapport à une richesse de 0,5) et à un ralentissement dans le déroulement de la combustion. Ce résultat est donc bien en accord avec les résultats présentés dans la Figure II.2-1.

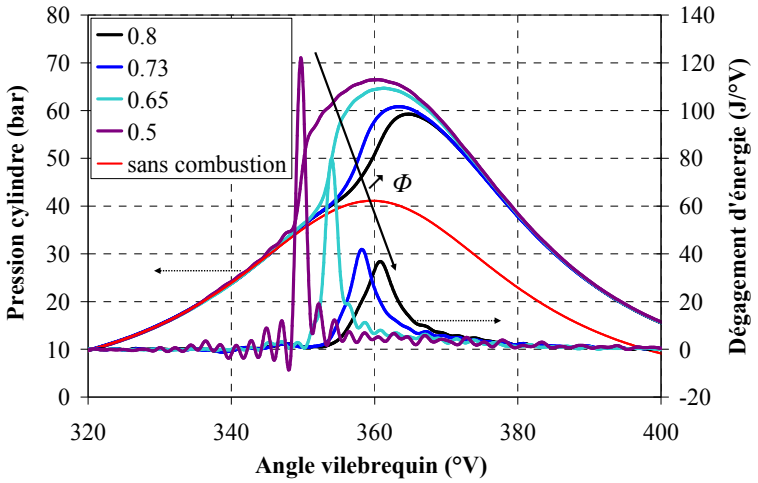


Figure IV.1-1 : Influence de la richesse sur le déroulement de combustion (Gazole EN590, N=1500tr/min, PMI=3bar)

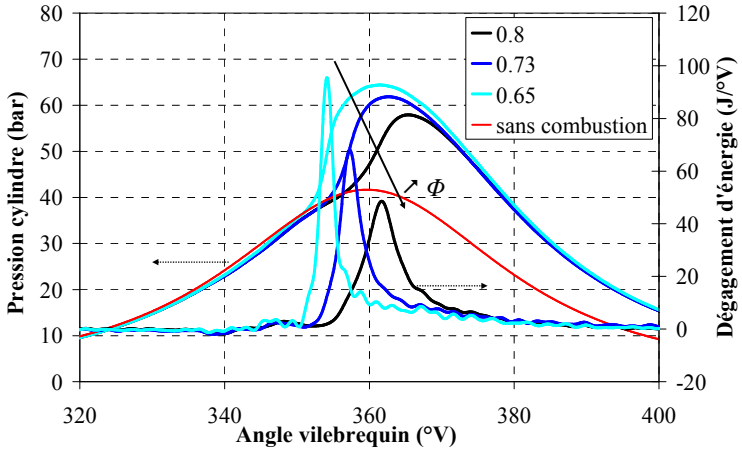


Figure IV.1-2 : Influence de la richesse sur le déroulement de combustion (Gazole/butylal (90/10), N=1500tr/min, PMI=3bar)

IV.1.2. Influence de la richesse sur la composition des gaz EGR

L'influence de la richesse sur la composition des gaz EGR a été quantifiée au niveau de l'entrée du circuit EGR (Figure III.1-5). Comme la richesse a une influence sur l'initiation et le déroulement de la combustion (paragraphe IV.1.1), il était prévisible qu'elle agirait sur la composition des gaz EGR. Pour étudier cette influence, les points ont été, comme précédemment, réalisés à iso réglages.

IV.1.2.1. Influence de la richesse sur la concentration en HC imbrûlés totaux

Comme présenté dans la section I.1.3, la formation des HC est en partie due aux basses températures, et au fait qu'il existe des zones où le mélange est particulièrement riche (pauvre en oxygène), la combustion se faisant alors de manière plus incomplète. Ainsi, l'augmentation de la richesse du mélange est accompagnée d'une augmentation de la concentration en HC imbrûlés (Figure IV.1-3). L'augmentation de la concentration en HC imbrûlés totaux est de l'ordre de 25% entre une combustion à richesse 0,65 et une à richesse 0,8.

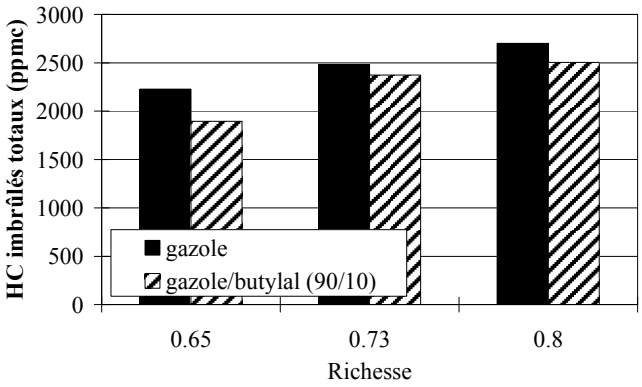


Figure IV.1-3 : Influence de la richesse sur la teneur en HC imbrûlés totaux en entrée du circuit EGR (Gazole EN590 & Gazole/butylal (90/10), N=1500tr/min, PMI=3bar)

IV.1.2.2. Influence de la richesse sur la concentration en NO_X

Comme présenté dans la section I.1.2, la formation des NO_X est, en partie, due aux hautes températures, via le mécanisme de Zeldovich, ainsi qu'au mécanisme de formation par l'intermédiaire du N_2O, important en mélange pauvre.

Dans le cas de la combustion HCCI, l'augmentation de la richesse est accompagnée d'une augmentation du taux d'EGR (section II.2.1), ce qui entraîne une diminution de la température au sein de la chambre en fin de combustion (du fait de la variation de Cp due à la présence du CO_2 et H_2O en plus grande quantité). Ainsi, lorsque le mélange est plus riche, la température en fin de combustion est plus faible qu'avec un mélange pauvre, deux raisons pour que la concentration des NO_X diminue avec l'augmentation de richesse (Figure IV.1-4). La diminution de la concentration en NO_X dans les gaz brûlés est de l'ordre de 75% entre une combustion à richesse 0,65 et une à richesse 0,8.

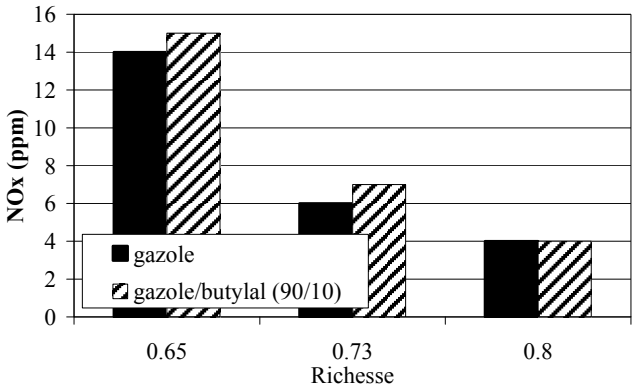


Figure IV.1-4 : Influence de la richesse sur la teneur en NO_X en entrée du circuit EGR (Gazole EN590 & Gazole/butylal (90/10), N=1500tr/min, PMI=3bar)

IV.1.2.3. Influence de la richesse sur la concentration en CO

La formation de CO est principalement due à une combustion en milieu "riche". Il est donc prévisible que l'augmentation de la richesse du mélange entraîne une augmentation de la concentration en CO à l'entrée du circuit EGR (Figure IV.1-5). L'augmentation de la teneur en CO dans les gaz brûlés est d'un peu plus de 200% entre une combustion à richesse 0,65 et une à richesse 0,8.

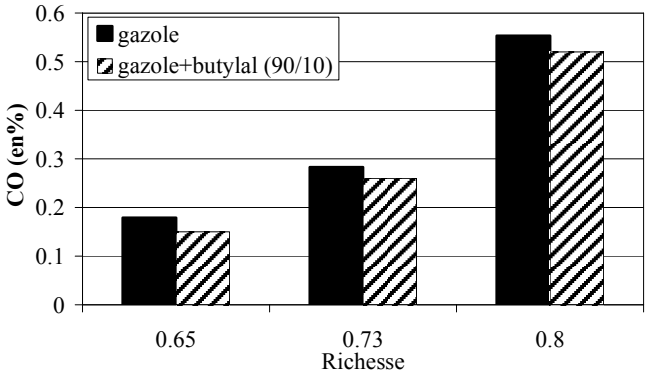


Figure IV.1-5 : Influence de la richesse sur la teneur en CO en entrée du circuit EGR (Gazole EN590 & Gazole/butylal (90/10), N=1500tr/min, PMI=3bar)

IV.1.2.4. Influence de la richesse sur la concentration en CO_2/O_2

Plus la richesse du mélange est élevée et tend vers la stoechiométrie, moins il y a de molécules d'O_2 en fin de combustion et plus il y a de molécules de CO_2 (Figure IV.1-6). En effet, lorsque la richesse du mélange augmente, le rapport carburant/air disponible s'accroît et donc le rapport CO_2/O_2 croit lui aussi. La diminution de la concentration en O_2 est de l'ordre de 40% entre une combustion à richesse 0,65 et une à richesse 0,8, et l'augmentation de la concentration en CO_2 est de l'ordre de 20%.

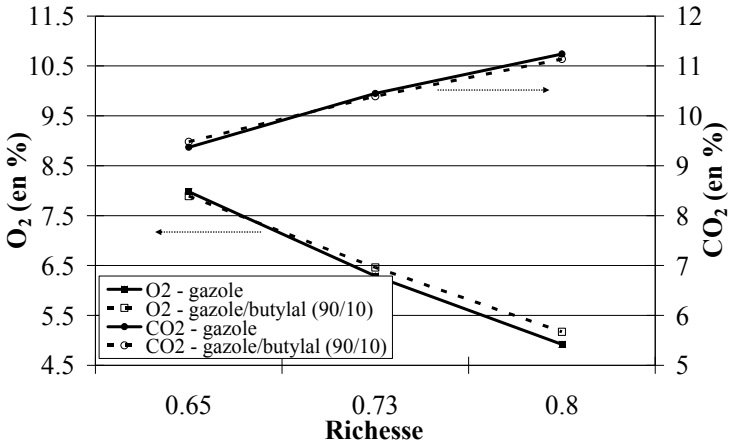


Figure IV.1-6 : Influence de la richesse sur les teneurs en CO_2 et O_2 en entrée du circuit EGR (Gazole EN590 & Gazole/butylal (90/10), N=1500tr/min, PMI=3bar)

IV.1.2.5. Influence de la richesse sur la concentration en HC C_1-C_9

Comme précédemment montré au paragraphe IV.1.2.1, plus la richesse du mélange est élevée, plus la concentration en HC imbrûlés totaux en entrée du circuit EGR est élevée, et plus la concentration de chaque espèce hydrocarbonée imbrûlée en fin de combustion est aussi élevée (Figure IV.1-7 et Figure IV.1-8). Cependant, l'augmentation des concentrations est différente selon les espèces, variant de 5% à 65% entre une richesse 0,65 et une à 0,8 selon les espèces étudiées.

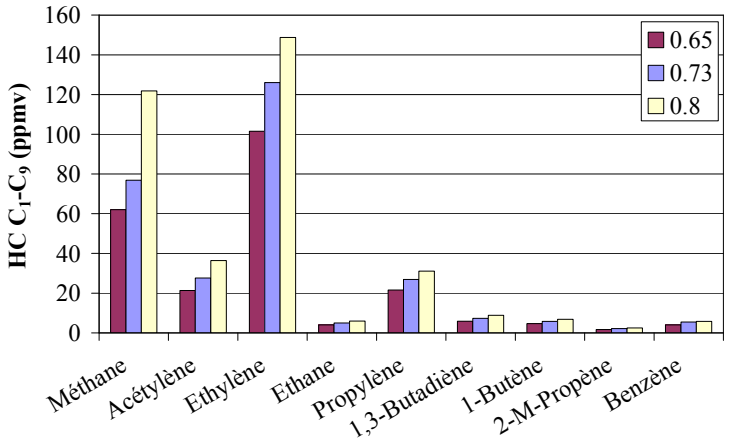


Figure IV.1-7 : Influence de la richesse sur les teneurs en HC C_1-C_9, pour les espèces en concentration > 2ppmv, en entrée du circuit EGR (Gazole EN590, N=1500tr/min, PMI=3bar)

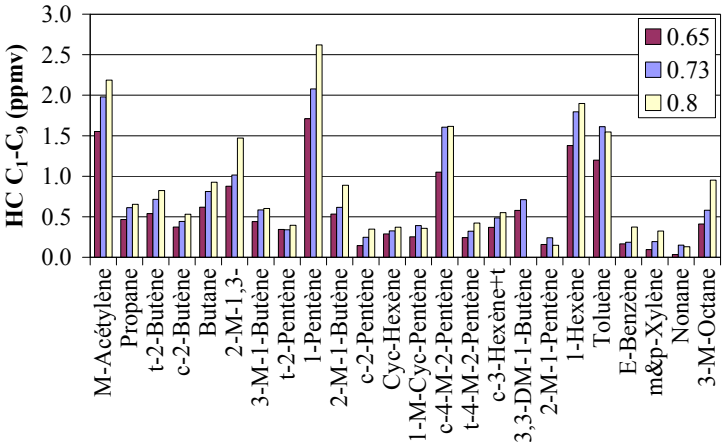


Figure IV.1-8 : Influence de la richesse sur les teneurs en HC C_1-C_9, pour les espèces en concentration < 2ppmv, en entrée du circuit EGR (Gazole EN590, N=1500tr/min, PMI=3bar)

IV.1.2.6. Influence de la richesse sur la concentration en aldéhydes et en cétones

Contrairement à l'effet de la richesse sur la teneur en HC, il semblerait que la variation de la richesse n'ait que peu d'impact sur la concentration en aldéhydes et en cétones. En effet, la variation est relativement faible (< 10%) et de l'ordre de l'incertitude de mesure (Figure IV.1-9). Ce phénomène pourrait être dû au fait que lorsque la richesse augmente, la quantité de combustible par rapport au comburant augmente, ce qui entraîne une raréfaction de l'oxygène pouvant réagir pour former les aldéhydes en question. Ainsi, même si la quantité totale de molécules d'hydrocarbures augmente, cela ne conduit pas forcément à une augmentation de la quantité d'aldéhydes disponibles en fin de combustion.

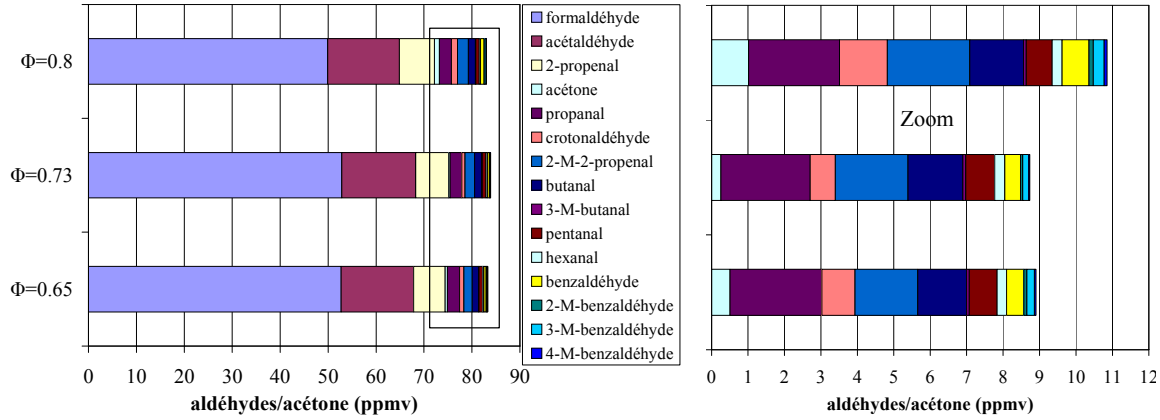


Figure IV.1-9 : Influence de la richesse sur les teneurs en aldéhydes et en acétone, en entrée du circuit EGR (Gazole EN590, N=1500tr/min, PMI=3bar)

IV.1.2.7. Influence de la richesse sur la concentration en HAP

La variation de la richesse a une influence importante sur la concentration des HAP en entrée du circuit EGR. L'augmentation de la concentration en HAP entre une combustion à richesse 0,65 et

une à richesse 0,8, est de l'ordre de 40%. Cependant, dans le cas des HAP, chaque espèce détectée augmente de l'ordre de 40% entre ces valeurs de richesse (Figure IV.1-10). Cette augmentation est donc en grande partie due à l'augmentation de la quantité d'hydrocarbures disponible.

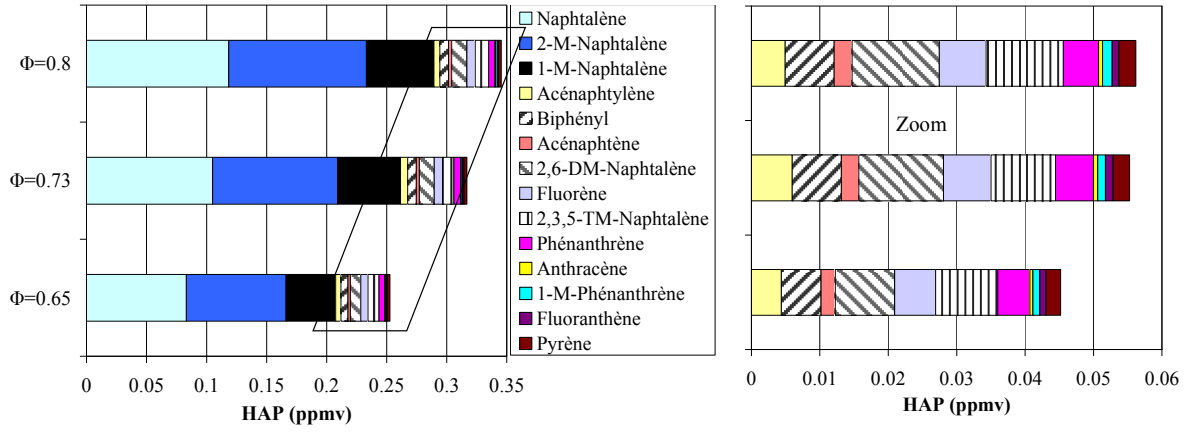


Figure IV.1-10 : Influence de la richesse sur les teneurs en HAP en entrée du circuit EGR (Gazole EN590, N=1500tr/min, PMI=3bar)

Ainsi, selon la richesse du mélange, le délai d'auto-inflammation est différent ainsi que le déroulement de la combustion. De plus, la variation de la richesse entraîne une modification de la composition des gaz brûlés en entrée du circuit EGR. L'augmentation de la richesse du mélange va ainsi entraîner une augmentation des HC imbrûlés totaux, du CO, du CO_2, des HC C_1-C_9, des HAP, et va entraîner une diminution des teneurs en NO_X et O_2.

IV.2. Influence de la PMI

Du fait des fortes instabilités du moteur et des problèmes de sécurité y afférant, le domaine de fonctionnement en mode HCCI a été restreint à seulement deux valeurs de PMI : 3bar et 6bar. Cette étude de l'influence de la PMI a été réalisée avec une richesse constante de 0,73 et un régime moteur de 1500tr/min, avec différents carburants. Pour faire varier la PMI en conservant une richesse constante, de nombreux paramètres doivent varier tels que la pression d'injection, la stratégie d'injection, ainsi que le débit d'air et donc aussi le taux d'EGR (Tableau IV.2-1).

Tableau IV.2-1 : Variation de Q_{air}, Tx_{EGR}, P_{inj}, et de la stratégie d'injection pour faire varier la PMI (exemple du gazole)

PMI	3bar	6bar
Q_{air} (kg/h)	7.5	14.1
Tx_{EGR} (%)	60	48
P_{rail} (bar)	600	1200
Phasage injections	2 injections : AVI1=25°V AVI2=55°V	3 injections : AVI1=18°V AVI2=60°V AVI3=90°V

L'influence de la PMI a porté sur l'initiation et le déroulement de la combustion mais aussi sur la composition des gaz brûlés en entrée du circuit EGR.

IV.2.1. Influence de la PMI sur la combustion

Quel que soit le carburant étudié, l'impact de la PMI est similaire, i.e. lorsque la PMI augmente, le délai d'auto-inflammation devient beaucoup plus court, d'environ 10°V, comme montré sur la Figure IV.2-1. Cette réduction du délai d'auto-inflammation peut être dû à l'augmentation de la pression cylindre mais aussi à la diminution du taux d'EGR, ce qui rend le mélange plus propice à l'inflammation. De plus, il est important de noter l'augmentation significative du dégagement d'énergie lié à la flamme froide ainsi que celle du pic de dégagement d'énergie de la combustion principale dans le cas d'une PMI de 6bar. Ceci est dû au fait qu'il faut augmenter le débit d'air pour atteindre les 6bar de PMI, et donc qu'il faut aussi augmenter la quantité de carburant injectée pour conserver une richesse globalement constante, d'où une énergie disponible plus grande ; mais aussi parce que l'augmentation de la PMI entraîne une augmentation du rendement de combustion (de 0,5% supérieur entre une PMI de 3bar et une de 6bar).

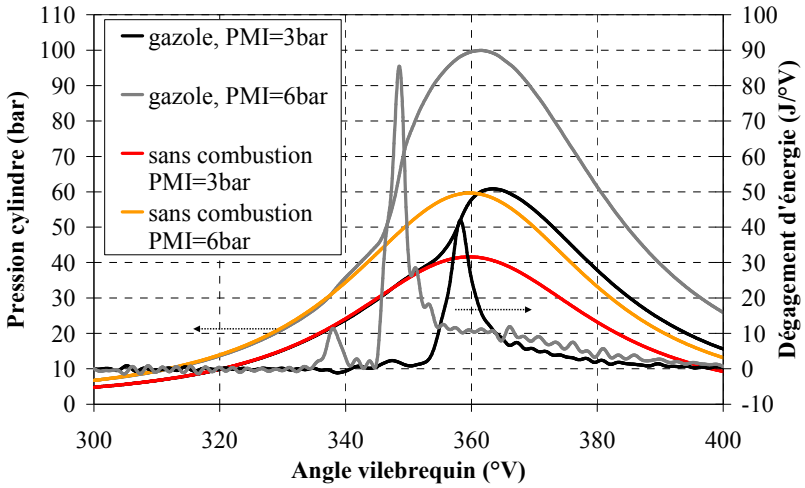


Figure IV.2-1 : Influence de la PMI sur le déroulement de la combustion (Gazole EN590, Φ=0,73, N=1500tr/min)

IV.2.2. Influence de la PMI sur la composition des gaz EGR

Tout comme pour les essais sur l'influence de la richesse, l'influence de la PMI sur la composition des gaz EGR a été quantifiée en entrée du circuit EGR. Comme la PMI a un fort impact sur le déroulement de la combustion, il était prévisible que la PMI influence la composition des gaz en fin de cycle moteur.

IV.2.2.1. Influence de la PMI sur la concentration en HC imbrûlés totaux

Pour pouvoir augmenter la PMI, la pression plénum doit être augmentée, ce qui entraîne une pression cylindre plus grande, et donc aussi une température au sein de la chambre plus élevée. Les émissions de HC variant inversement à la température, le taux d'émissions des HC imbrûlés totaux va

diminuer avec l'augmentation de la PMI (Figure IV.2-2). De plus, comme le taux d'EGR est réduit (Tableau IV.2-1), la température en fin de combustion est d'autant plus élevée (car moins de CO_2 et H_2O dans l'air admis). Ainsi, l'augmentation de la PMI entraîne une diminution du taux de HC imbrûlés totaux de 5% à 20% selon le carburant testé.

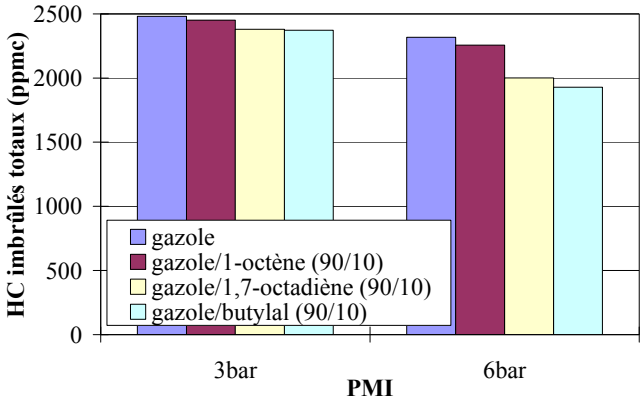


Figure IV.2-2 : Influence de la PMI sur les teneurs en HC imbrûlés totaux en entrée du circuit EGR (Gazole, Gazole/1-octène (90/10), Gazole/1,7-octadiène (90/10), et Gazole/Butylal (90/10), Φ=0,73, N=1500tr/min)

IV.2.2.2. Influence de la PMI sur la concentration en NO_X

Comme expliqué dans le paragraphe précédent, l'augmentation de la PMI entraîne une augmentation de la température en cours de combustion. Les mécanismes de formation des NO_X (cf. section I.1.2) sont en partie dépendant de la température, l'augmentation de la PMI va alors conjointement entraîner une augmentation de la concentration de NO_X en fin de cycle (Figure IV.2-3). Du fait des faibles valeurs en terme d'émissions de NO_X avec une PMI de 3bar, l'augmentation est donc très grande, supérieure à 500%, lorsque la combustion est réalisée avec une PMI de 6bar.

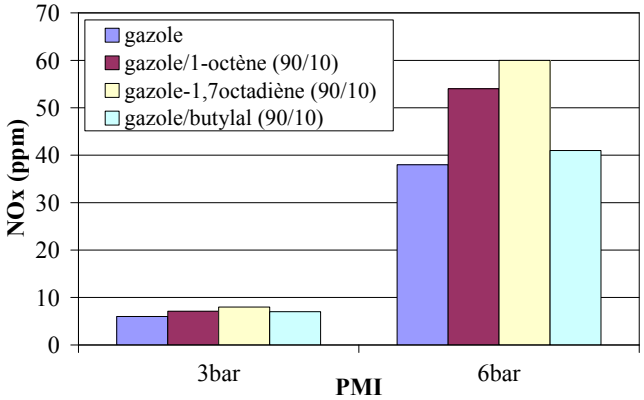


Figure IV.2-3 : Influence de la PMI sur les teneurs en NO_X en entrée du circuit EGR (Gazole, Gazole/1-octène (90/10), Gazole/1,7-octadiène (90/10), et Gazole/Butylal (90/10), Φ=0,73, N=1500tr/min)

IV.2.2.3. Influence de la PMI sur la concentration en CO

L'augmentation de la PMI entraîne une augmentation de la concentration en CO (Figure IV.2-4) de 50 à 60% selon le carburant utilisé.

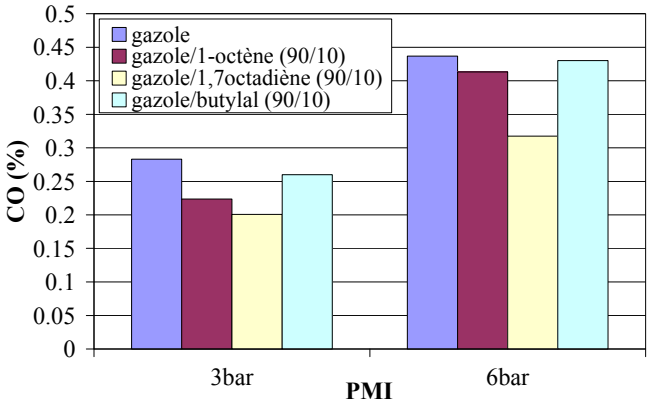


Figure IV.2-4 : Influence de la PMI sur la teneur en CO à l'entrée du circuit EGR (Gazole, Gazole/1-octène (90/10), Gazole/1,7-octadiène (90/10), et Gazole/Butylal (90/10), Φ=0,73, N=1500tr/min)

IV.2.2.4. Influence de la PMI sur les concentrations de CO_2 et O_2

La variation de la PMI n'entraîne pas de variation des concentrations de CO_2 et O_2 en fin de cycle (Figure IV.2-5). Les légères variations mesurées sont dans la marge d'incertitude de la baie d'analyse et sont différentes selon les carburants utilisés, elles ne peuvent alors pas être prises en compte.

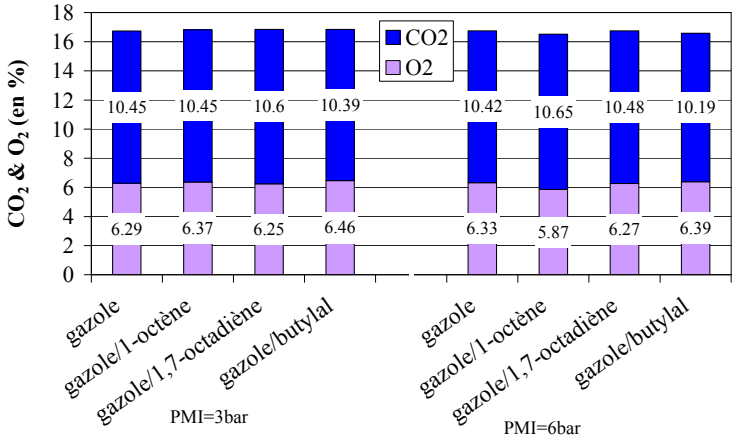


Figure IV.2-5 : Influence de la PMI sur les teneurs en CO_2 et O_2 à l'entrée du circuit EGR (Gazole, Gazole/1-octène (90/10), Gazole/1,7-octadiène (90/10), et Gazole/Butylal (90/10), Φ=0,73, N=1500tr/min)

IV.2.2.5. Influence de la PMI sur les concentrations des HC C_1-C_9

L'analyse fine des HC de type C_1-C_9 nous renseigne sur l'impact de la PMI sur la formation des HC imbrûlés. En effet, il s'avère que l'augmentation de la PMI entraîne une augmentation des HC légers de type méthane et acétylène, et des HC cycliques les plus simples, de type benzène, tandis qu'elle entraîne une diminution des autres HC (Figure IV.2-6 et Figure IV.2-7). La concentration de méthane augmente ainsi de 20 à 70% selon le carburant étudié entre une combustion à 3bar de PMI et une à 6bar, et la concentration d'acétylène augmente de 15 à 20% selon le carburant. La concentration de benzène augmente elle aussi de 40 à 70% selon le carburant. Ces augmentations pour ces trois

espèces sont couplées avec une forte diminution des concentrations pour les autres HC C_1-C_9. Ce phénomène est révélateur d'une meilleure combustion et surtout d'une meilleure fragmentation des hydrocarbures.

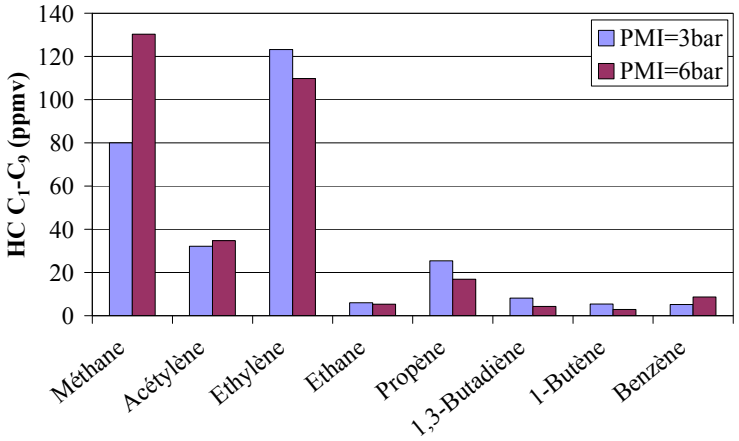


Figure IV.2-6 : Influence de la PMI sur les teneurs en HC C_1-C_9, pour les espèces en concentration > 2ppmv, en entrée du circuit EGR (Gazole/1,7-octadiène (90/10), Φ=0,73, N=1500tr/min)

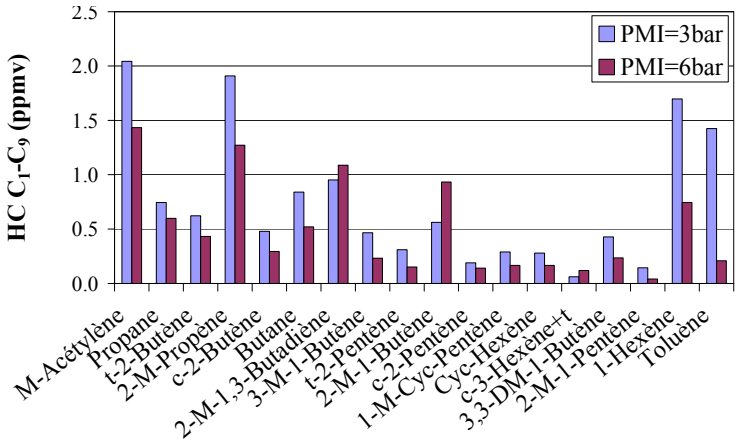


Figure IV.2-7 : Influence de la PMI sur les teneurs en HC C_1-C_9, pour les espèces en concentration < 2ppmv, en entrée du circuit EGR (Gazole/1,7-octadiène (90/10), Φ=0,73, N=1500tr/min)

IV.2.2.6. Influence de la PMI sur les concentrations des aldéhydes et de l'acétone

Conjointement à la diminution globale des HC imbrûlés totaux, la concentration en aldéhydes et en acétone diminue de l'ordre de 30% avec l'augmentation de la PMI (Figure IV.2-8) quel que soit le carburant testé. De plus, cette diminution est régulière quelle que soit l'espèce, n'affectant pas plus certaines en particulier (Figure IV.2-9). Cette diminution des concentrations en aldéhydes et acétone est donc à mettre en relation avec une meilleure combustion moins propice à la formation d'hydrocarbures imbrûlés oxygénés.

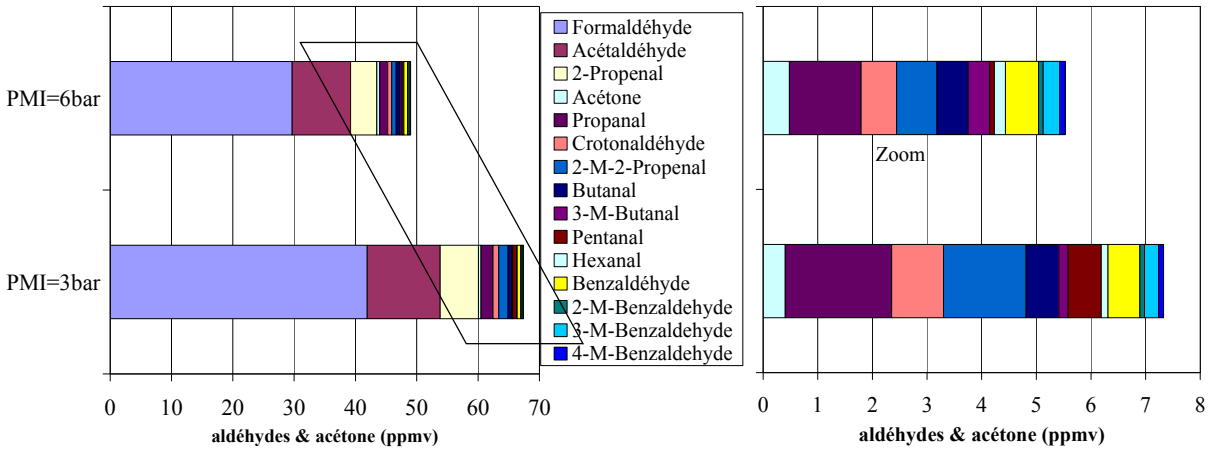


Figure IV.2-8 : Influence de la PMI sur les teneurs en aldéhydes et en acétone en entrée du circuit EGR (Gazole/1,7-octadiène (90/10), Φ=0,73, N=1500tr/min)

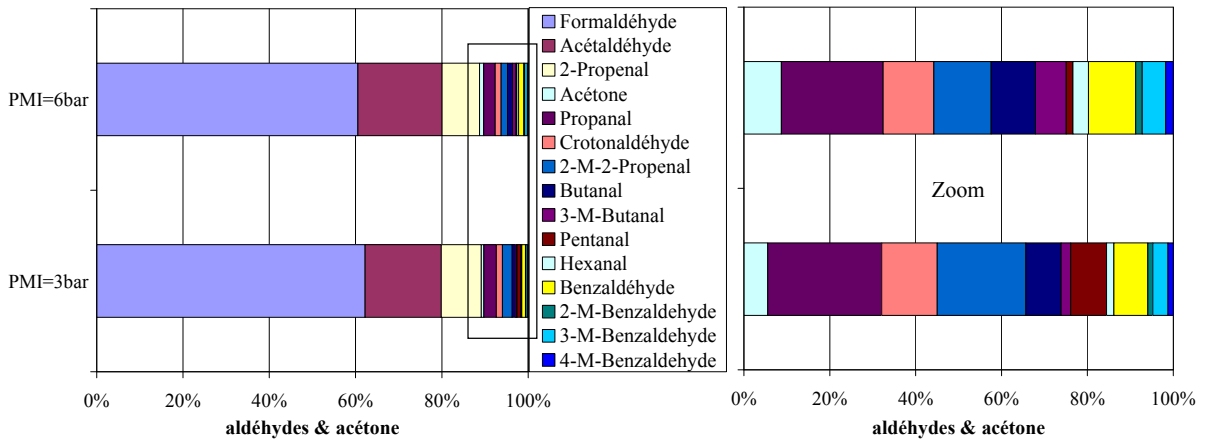


Figure IV.2-9 : Influence de la PMI sur la répartition des aldéhydes et de l'acétone par rapport à la concentration totale d'aldéhydes et d'acétone en entrée du circuit EGR (Gazole/1,7-octadiène (90/10), Φ=0,73, N=1500tr/min)

IV.2.2.7. Influence de la PMI sur la concentration des HAP

Les mesures des HAP ont apporté des résultats complémentaires aux mesures de HC C_1-C_9. En effet, il s'avère que l'augmentation de la PMI entraîne une diminution de la concentration globale des HAP. Cependant, la diminution ne touche que les espèces avec un groupement de type méthyle, diméthyle, ou triméthyle, diminuant d'environ 30%, la PMI ne semblant pas influencer les émissions de biphényl, d'acénaphtène ou de fluorène, et les teneurs pour les autres espèces augmentant d'environ 80% (sauf pour le naphtalène : augmentation d'environ 6,5%) (Figure IV.2-10). L'augmentation de certaines espèces pourrait être expliquée par le fait que l'augmentation de la PMI est propice à la formation d'acétylène et de benzène (Figure IV.2-6), deux espèces à l'origine du mécanisme HACA. De plus, la coupe naphtalénique contenue dans le gazole de référence est surtout constituée de méthyl-naphtalènes et de diméthyl-naphtalènes (mesure réalisée par GC-2D [153;154]) ; une partie des

teneurs mesurées de ces HAP dans les gaz EGR proviennent ainsi du carburant d'origine. Comme avec une PMI de 6bar la combustion est plus complète, une partie de ce type d'HAP va disparaître.

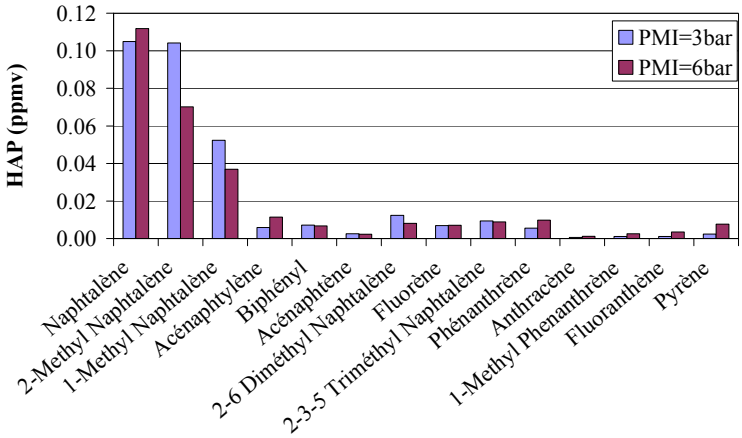


Figure IV.2-10 : Influence de la PMI sur les teneurs en HAP en entrée du circuit EGR (Gazole/1,7-octadiène (90/10), Φ=0,73, N=1500tr/min)

Ainsi, selon la PMI, le délai d'auto-inflammation est plus ou moins long. La variation de la PMI entraîne aussi une modification de la composition des gaz brûlés en entrée du circuit EGR. L'augmentation de la PMI du mélange va ainsi induire une augmentation des NO_X, du CO, du méthane, de l'acétylène, du benzène, mais aussi une diminution des teneurs en HC imbrûlés totaux, des HC C_1-C_9 (autres que ceux cités ci-dessus), des aldéhydes, de l'acétone, et de certains HAP.

IV.3. Influence de la température d'admission

Comme la température de refroidissement des gaz EGR peut varier, la température des gaz à l'admission peut, elle aussi, varier. Trois températures d'admission ont ainsi été étudiées : 46-48°C, 57-59°C, et 68-70°C. L'impact de la température d'admission sur l'initiation et le déroulement de la combustion mais surtout sur la composition des gaz en entrée du circuit EGR a été étudié.

L'étude de l'influence de la température d'admission a été réalisée avec deux carburants : le gazole EN590 et le mélange gazole/décaline (70/30), sur quatre points de fonctionnement différents (Tableau IV.3-1).

Tableau IV.3-1 : Points de fonctionnement du moteur étudiés

PMI (bar)	Régime moteur (tr/min)	P_{rail} (bar)	Phasage injections	Richesse
3	1500	600	2 injections : AVI1 = 25°V AVI2 = 55°V	0,65
				0,73
	2000	1000	2 injections : AVI1 = 25°V AVI2 = 60°V	0,65
				0,73

IV.3.1. Influence de la température d'admission sur la combustion

Pour les 2 carburants testés ainsi que pour les différents points de fonctionnement, l'impact de la température d'admission est le même. Ainsi, plus la température des gaz à l'admission est froide et plus le délai de combustion principale est long (+1°V pour une combustion avec une température d'admission de 46°C par rapport à une à 68°C) (Figure IV.3-1).

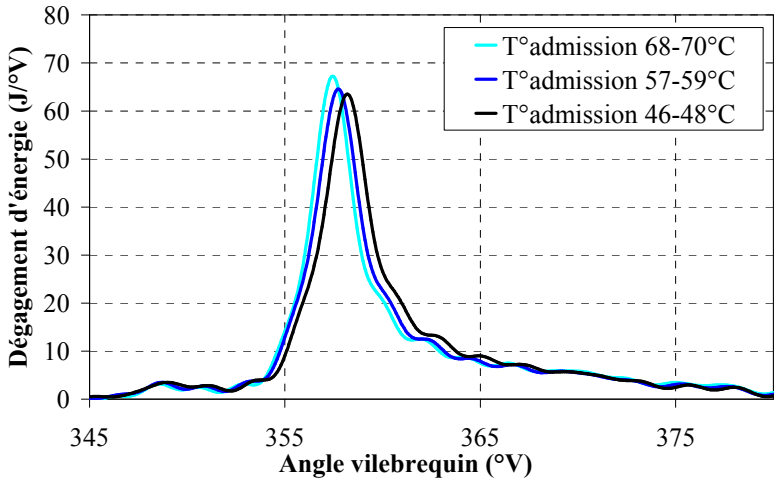


Figure IV.3-1 : Influence de la température d'admission sur le déroulement de la combustion (Gazole EN590, Φ=0,73, N=1500tr/min, PMI=3bar)

De plus, comme le pic de dégagement d'énergie est légèrement plus faible lorsque la température d'admission est plus froide, alors la combustion est légèrement plus lente, ce résultat est bien en corrélation avec les résultats présentés dans la section II.2.3. La combustion est légèrement promue par l'augmentation de la température d'admission car alors le mélange air/carburant est dans un état plus propice à la combustion.

IV.3.2. Influence de la température d'admission sur la composition des gaz EGR

La température d'admission ayant un léger impact sur l'initiation et le déroulement de la combustion, elle va aussi avoir une influence sur la composition des gaz EGR.

Cependant, pour cette étude, le chromatographe GC-FID était en maintenance, et le GC-MS en panne. La composition des gaz EGR n'a alors pu être étudiée qu'en terme de concentrations en : HC imbrûlés totaux, NO_X, CO, CO_2, O_2, aldéhydes, et acétone.

IV.3.2.1. Influence de la température d'admission sur la concentration en HC imbrûlés totaux

Quel que soit le point de fonctionnement, l'abaissement de la température d'admission entraîne une augmentation de la teneur en HC imbrûlés totaux (Figure IV.3-2). Cette augmentation de la fraction molaire dans les gaz brûlés est de 3 à 14%, selon le point de fonctionnement, entre une

température de 68°C et une température refroidie à 46°C. Ce phénomène pourrait être expliqué par le fait que la diminution de la température entraîne une décroissance de la réactivité des gaz et donc des cinétiques d'oxydation plus lentes. Il en résulterait plus d'hydrocarbures non (totalement) oxydés.

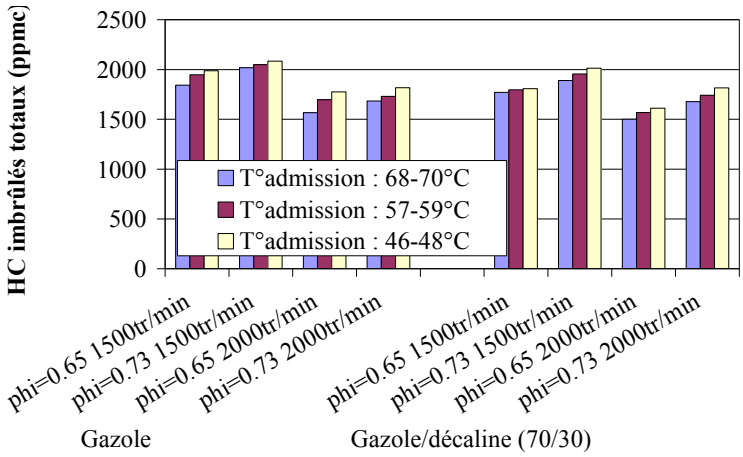


Figure IV.3-2 : Influence de la température d'admission sur les teneurs en HC imbrûlés totaux en entrée du circuit EGR (Gazole & Gazole/décaline (70/30), PMI=3bar)

IV.3.2.2. Influence de la température d'admission sur les émissions de NO_X

L'abaissement de la température d'amission entraîne une réduction de la teneur en NO_X en fin de combustion (Figure IV.3-3). Lorsque la température admission décroît de 68°C à 46°C, la teneur en NO_X décroît jusqu'à 15%, selon les points de fonctionnement. En effet, la chaleur transmise par les gaz "chauds" va entraîner une augmentation de la température en cours de combustion, par rapport à des gaz plus froids, et donc accroître le processus de formation de NO_X, entre autres par le mécanisme de Zeldovich.

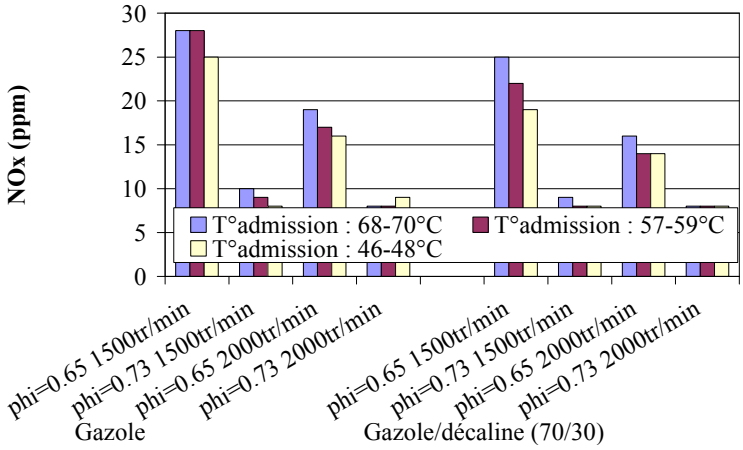


Figure IV.3-3 : Influence de la température d'admission sur les teneurs en NO_X en entrée du circuit EGR (Gazole & Gazole/décaline (70/30), PMI=3bar)

IV.3.2.3. Influence de la température d'admission sur les émissions de CO

L'abaissement de la température d'admission entraîne une augmentation de la teneur en CO en entrée du circuit EGR (Figure IV.3-4). Lorsque la température admission décroit de 68°C à 46°C, la teneur en CO augmente de 7% à 25%, selon les points de fonctionnement. L'oxydation de CO en CO_2

est une étape lente car la constante de vitesse de la réaction $CO + OH^{\circ} \rightarrow CO_2 + H^{\circ}$ est "faible". L'oxydation des hydrocarbures par le radical OH° prédomine. Les radicaux OH° vont, de prime abord, oxyder les hydrocarbures puis lorsque la concentration de ces derniers va être proche de zéro, les OH° vont oxyder CO en CO_2. Ainsi, la baisse de température va entraîner une baisse sensible de la réactivité des gaz, d'où une oxydation moindre des hydrocarbures entraînant une limitation dans la conversion du CO en CO_2.

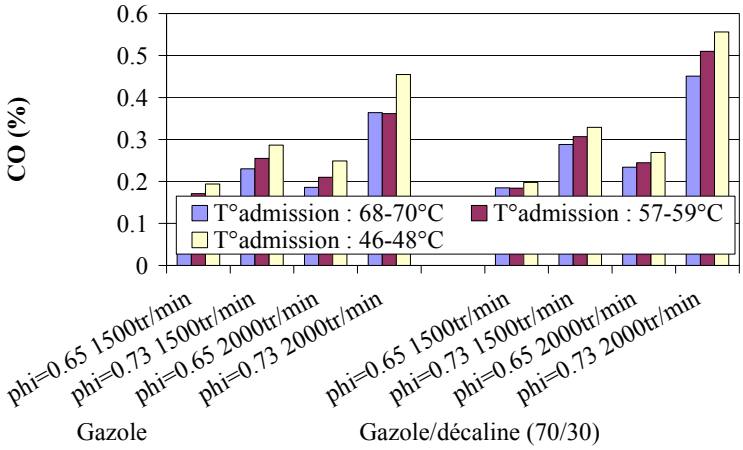


Figure IV.3-4 : Influence de la température d'admission sur les teneurs en CO en entrée du circuit EGR (Gazole & Gazole/décaline (70/30), PMI=3bar)

IV.3.2.4. Influence de la température d'admission sur les teneurs en CO_2 et O_2

Le fait que la teneur en CO augmente avec l'abaissement de la température n'est pas accompagné d'une baisse réelle de la teneur en CO_2. En effet, les variations en terme de CO_2 (Figure IV.3-5) et O_2 (Figure IV.3-6) sont irrégulières et ne permettent pas de faire ressortir de tendances ni d'échafauder des hypothèses.

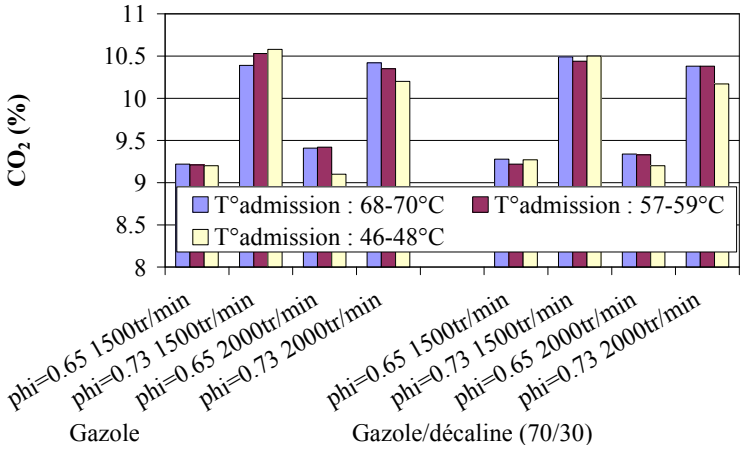


Figure IV.3-5 : Influence de la température d'admission sur les teneurs en CO_2 en entrée du circuit EGR (Gazole & Gazole/décaline (70/30), PMI=3bar)

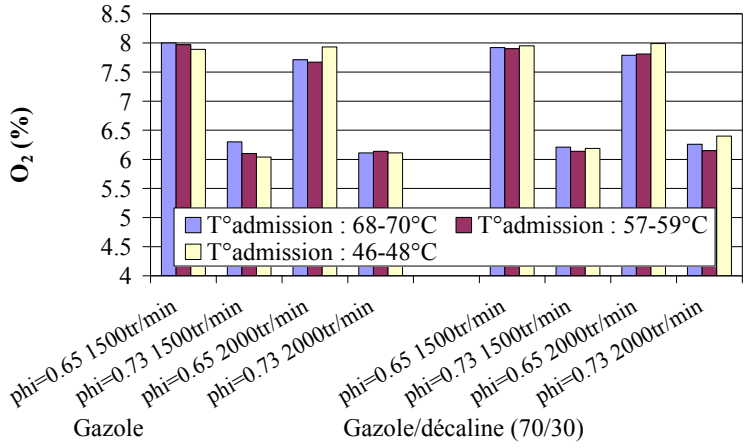


Figure IV.3-6 : Influence de la température d'admission sur les teneurs en O_2 en entrée du circuit EGR (Gazole & Gazole/décaline (70/30), PMI=3bar)

IV.3.2.5. Influence de la température d'admission sur les teneurs en aldéhydes et en acétone

IV.3.2.5.a. Influence sur le formaldéhyde

La baisse de la température d'admission entraîne une légère augmentation de la teneur en formaldéhyde (Figure IV.3-7). En effet, en diminuant la température admission de 68°C à 46°C, la teneur en formaldéhyde augmente de l'ordre de 10%. Cette augmentation pourrait provenir du fait que lorsque la température admission est plus basse, la température en cours de combustion est souvent plus faible, l'oxydation des hydrocarbures devient alors moins propice à la formation de cétones, au bénéfice de la formation d'aldéhydes (paragraphe IV.3.2.5.c).

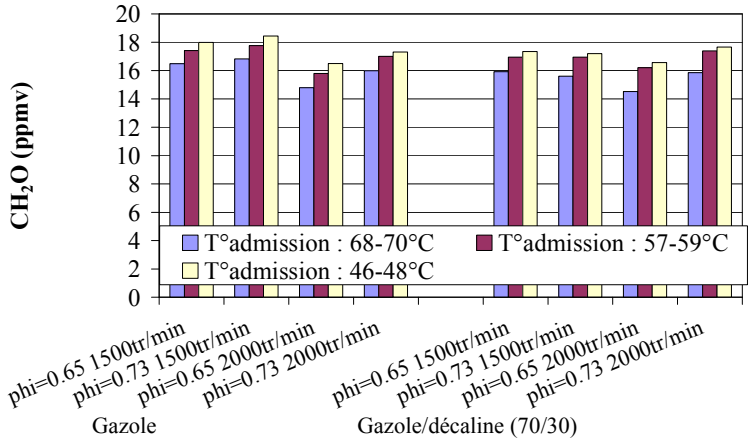


Figure IV.3-7 : Influence de la température d'admission sur les teneurs en CH_2O en entrée du circuit EGR (Gazole & Gazole/décaline (70/30), PMI=3bar)

IV.3.2.5.b. Influence sur la teneur en acétaldéhyde et en 2-propenal

La baisse de la température d'admission entraîne une augmentation de la teneur en acétaldéhyde (Figure IV.3-8). En effet, en diminuant la température admission de 68°C à 46°C, la teneur en acétaldéhyde augmente jusqu'à 6%. Cette augmentation est à mettre en parallèle avec la formation privilégiée d'aldéhydes à basse température (au détriment de la formation de cétones). Il en

est de même pour les teneurs en 2-propenal (Figure IV.3-9) qui augmentent avec la diminution de la température d'admission (jusqu'à 14% d'augmentation).

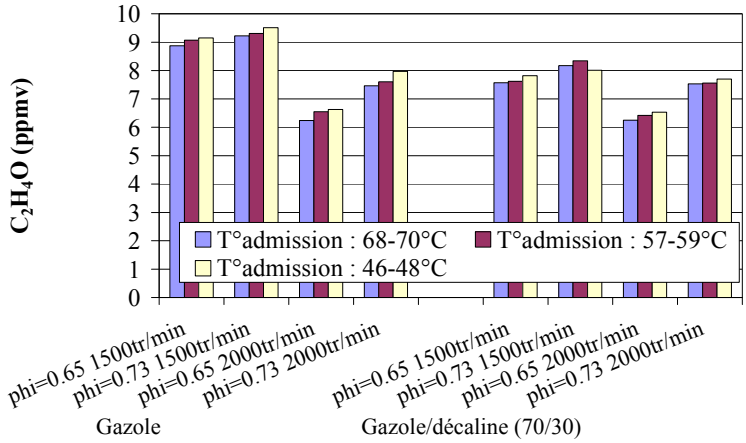


Figure IV.3-8 : Influence de la température d'admission sur les teneurs en acétaldéhyde en entrée du circuit EGR (Gazole & Gazole/décaline (70/30), PMI=3bar)

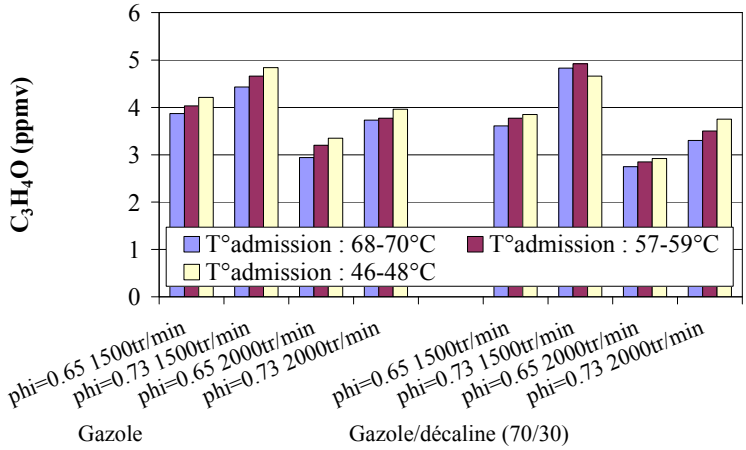


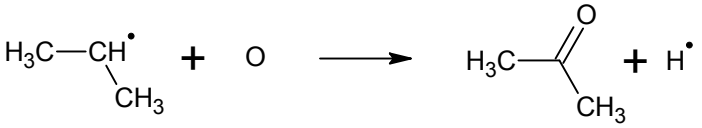
Figure IV.3-9 : Influence de la température d'admission sur les teneurs en 2-propenal en entrée du circuit EGR (Gazole & Gazole/décaline (70/30), PMI=3bar)

L'effet de la baisse de température des gaz à l'admission est similaire pour tous les autres aldéhydes détectés. En effet, la teneur de ceux-ci augmente avec la diminution de la température d'admission.

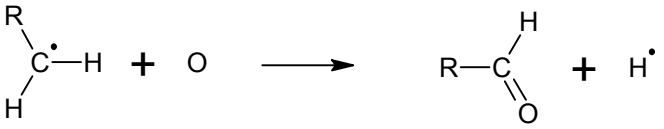
IV.3.2.5.c. <u>Influence sur la teneur en acétone</u>

La baisse de la température d'admission entraîne une baisse de la teneur en acétone en fin de combustion (Figure IV.3-10). Cette baisse de la teneur en acétone est à mettre en parallèle avec l'augmentation des teneurs en aldéhydes à basse température. En effet, la réaction principale de formation d'acétone dans les moteurs est principalement due à la Réaction IV.3-1, tandis que la formation des aldéhydes est principalement due à la Réaction IV.3-2. Or, le radical CH_3-CH°-CH_3 est beaucoup plus stable que le radical R-CH_2°, une température plus élevée est donc nécessaire pour activer la Réaction IV.3-1. Par ailleurs, plus la température est basse et plus la formation de radicaux R-CH_2° est privilégiée donc plus propice à la formation d'aldéhydes.

Réaction IV.3-1 : Formation de l'acétone



Réaction IV.3-2 : Formation des aldéhydes



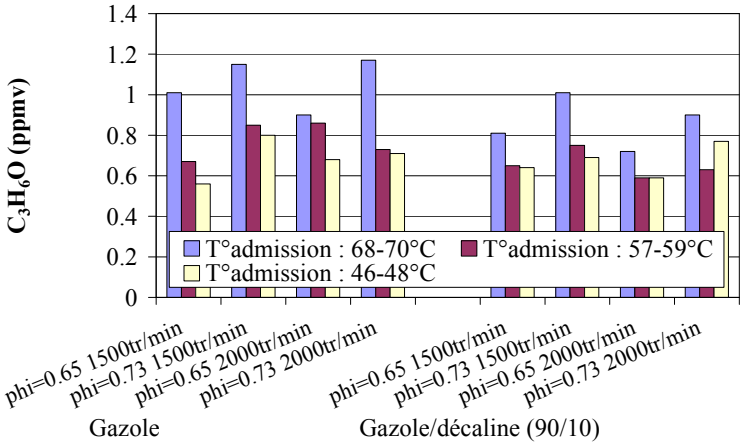


Figure IV.3-10 : Influence de la température d'admission sur les teneurs en acétone en entrée du circuit EGR (Gazole & Gazole/décaline (70/30), PMI=3bar)

IV.4. Conclusion

Cette étude nous a ainsi permis de constater que le choix du point de fonctionnement avait une influence sur la composition des gaz brûlés qui sont recyclés en terme de polluants réglementés mais aussi en terme de polluants non réglementés. Ainsi, par le choix optimisé des paramètres du moteur, il est possible de faire varier la composition des gaz EGR ainsi que leur teneur (Tableau IV.4-1). De plus, cela nous a permis de quantifier les espèces présentes dans le circuit EGR, et enfin de connaître les ordres de grandeur des teneurs en gaz brûlés à l'entrée du circuit EGR pour la zone de fonctionnement HCCI étudiée (Tableau Annexe VI - 1).

Tableau IV.4-1 : Influence de l'augmentation de la richesse, de la PMI et de la température d'admission sur la composition des gaz EGR (/ : non mesuré)

	↗ Φ	↗ PMI	↗ T_{adm}
HC imbrûlés totaux	↗	↘	↘
NO_x	↘	↗	↗
CO	↗	↗	↘
CO_2	↗	≈	≈
O_2	↘	≈	≈
HC C_1-C_9	↗	↗ méthane ↗ acétylène ↗ benzène ↘ autres HC C_1-C_9	/
Aldéhydes/acétone	↗	↘	↘ aldéhydes ↗ acétone
HAP	↗	↗ des composés méthyles, diméthyles, triméthyles, ↘ des autres HAP	/

V

Résultats : influence de la formulation du carburant sur la composition des gaz brûlés

Table des matières du chapitre V

V.1. Impact de l'incorporation d'oléfines 141

V.1.1. Influence de l'incorporation d'oléfines sur la combustion 142

V.1.2. Influence de l'incorporation d'oléfines sur la composition des gaz brûlés 143

V.1.2.1. Influence de l'incorporation d'oléfines sur les teneurs en HC imbrûlés totaux 143

V.1.2.2. Influence de l'incorporation d'oléfines sur les teneurs en NO_X 143

V.1.2.3. Influence de l'incorporation d'oléfines sur les teneurs en CO 144

V.1.2.4. Influence de l'incorporation d'oléfines sur les teneurs en HC C_1-C_9 144

V.1.2.4.a. Impact sur les teneurs en méthane 145

V.1.2.4.b. Impact sur les teneurs en acétylène 145

V.1.2.4.c. Impact sur les teneurs en éthylène 146

V.1.2.4.d. Impact sur les teneurs en benzène 148

V.1.2.4.e. Impact sur les autres HC C_1-C_9 148

V.1.2.5. Influence de l'incorporation d'oléfines sur les teneurs en aldéhydes et en acétone 148

V.1.2.5.a. Impact sur les teneurs en HAP 149

V.1.3. Récapitulatif de l'influence de l'incorporation d'oléfines 150

V.2. Impact de l'incorporation d'acétals 151

V.2.1. Influence de l'incorporation du butylal sur la combustion 151

V.2.2. Influence de l'incorporation du butylal sur la composition des gaz brûlés 152

V.2.2.1. Influence de l'incorporation de butylal sur les teneurs en HC imbrûlés totaux 152

V.2.2.2. Influence de l'incorporation de butylal sur les teneurs en NO_X 153

V.2.2.3. Influence de l'incorporation de butylal sur les teneurs en CO 154

V.2.2.4. Influence de l'incorporation de butylal sur les teneurs en HC C_1-C_9 154

V.2.2.5. Influence de l'incorporation de butylal sur les teneurs en aldéhydes et acétone 155

V.2.2.6. Influence de l'incorporation de butylal sur les teneurs en HAP 156

V.2.3. Récapitulatif de l'influence de l'incorporation d'acétals 156

V.3. Impact de l'incorporation de molécules cycliques 157

V.3.1. Influence de l'incorporation de molécules cycliques sur la combustion 157

V.3.2. Influence de l'incorporation de molécules cycliques sur la composition des gaz brûlés 159

V.3.2.1. Influence de l'incorporation de molécules cycliques sur les teneurs en HC imbrûlés totaux 159

V.3.2.2. Influence de l'incorporation de molécules cycliques sur les émissions de NO_X 159

V.3.2.3. Influence de l'incorporation de molécules cycliques sur les émissions de CO 160

V.3.3. Récapitulatif de l'influence de l'incorporation de molécules cycliques *160*

V.4. Impact de l'incorporation d'EMHV 161

V.4.1. Influence de l'incorporation d'EMHV sur la combustion *161*

V.4.2. Influence de l'incorporation d'EMHV sur la composition des gaz brûlés *162*

V.4.2.1. Influence de l'incorporation d'EMHV sur les teneurs en HC totaux 162

V.4.2.2. Influence de l'incorporation d'EMHV sur les teneurs en NO_X 163

V.4.2.3. Influence de l'incorporation d'EMHV sur les teneurs en CO 163

V.4.2.4. Influence de l'incorporation d'EMHV sur les teneurs en HC C_1-C_9 164

V.4.2.5. Influence de l'incorporation d'EMHV sur les teneurs en aldéhydes/acétone 164

V.4.3. Récapitulatif de l'influence de l'incorporation d'EMHV *165*

V.5. Conclusion 165

D'après les résultats présentés au chapitre précédent, il s'avère que le choix des paramètres de fonctionnement du moteur a un impact significatif sur la composition des gaz brûlés pouvant être recyclés. Actuellement, une des pistes de recherche pour l'optimisation de la combustion HCCI est l'utilisation d'un carburant formulé spécifiquement. De là, est venue l'idée de rechercher un carburant permettant d'atteindre des compositions en gaz brûlés différentes de celles d'un gazole traditionnel en fin de combustion.

Afin d'étudier le plus grand panel de carburant, le choix s'est porté sur une base additivée de gazole EN590 avec diverses molécules. Ces molécules ont été choisies afin de représenter chacune une famille chimique différente ou du moins de comporter une spécificité chimique. Comme présenté dans la section III.1.1.4, les molécules choisies ont été : le 1-octène pour sa double liaison C=C, le 1,7-octadiène pour ses deux doubles liaisons C=C, le butylal pour la présence d'atomes d'oxygène dans sa structure, le cyclohexane pour sa structure cyclique, la décaline pour ses deux cycles, le cyclohexène pour la présence d'une double liaison sur son cycle, et l'EMHV pour son utilisation actuelle en tant que biocarburant.

L'étude de l'impact de la formulation sur l'initiation et le déroulement de la combustion ayant déjà fait l'objet d'une thèse [149] et n'étant pas le sujet de celle-ci, cet aspect ne sera que brièvement abordé ici. On s'est concentré ici sur l'effet de la formulation du carburant sur la composition des gaz en entrée de circuit EGR en terme de teneur en HC totaux, NO_X, CO, HC C_1-C_9, aldéhydes, cétones, et HAP.

Afin de pouvoir étudier l'impact de la formulation du carburant, les points de fonctionnement ont été réalisés à iso-réglage du gazole en conservant comme valeurs constantes : la pression d'admission, la température d'admission, le phasage des injections, la PMI et la richesse. Le débit d'air, le taux d'EGR et la durée d'injection pouvaient, eux, varier afin de compenser les variations de PMI dues au changement de carburant.

V.1. Impact de l'incorporation d'oléfines

Les carburants formulés avec des oléfines sont : le gazole/1-octène (90/10) et le gazole/1,7-octadiène (90/10), dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau III.1-6. Afin de comparer le gazole et ces mélanges, trois points de fonctionnement ont été étudiés (Tableau V.1-1).

Tableau V.1-1 : Points de fonctionnement du moteur

Régime moteur (tr/min)	PMI (bar)	P_{rail} (bar)	Phasage injections	Richesse
1500	3	600	AVI1 = 25°V AVI2 = 55°V	0,73
	6	1200	AVI1 = 18°V AVI2 = 60°V AVI3 = 90°V	
2000	3	1000	AVI1 = 25°V AVI2 = 60°V	

V.1.1. Influence de l'incorporation d'oléfines sur la combustion

Avec l'iso-réglage choisi, le délai d'auto-inflammation de la combustion principale est beaucoup plus court lorsque le 1-octène est incorporé dans la formulation (-0,8°V à 1500tr/min 3bar (Figure V.1-1), -0,5°V à 1500tr/min 6bar, et -2,7°V à 2000tr/min 3bar). L'ajout de 1,7-octadiène a exactement le même effet sur la combustion, les courbes de combustion du gazole/1-octène et du gazole/1,7-octadiène se superposant. Il semble que le nombre de doubles liaisons C=C n'ait pas d'influence directe sur l'initiation de la combustion. Cependant, il est important de noter que la présence de 1-octène ou de 1,7-octadiène n'a aucune influence sur le délai de flamme froide. Cet effet semble, à première vue, contradictoire avec les données de la littérature [86;149]. Cependant, dans notre cas, les oléfines ajoutées sont en C_8, ce qui leur permet d'avoir des vitesses de combustion meilleures que celles du gazole si l'on compare les vitesses de combustion selon la structure chimique des molécules (Figure V.1-2) car le gazole est, quant à lui, composé à 34,7% de naphtènes et à 25,9% d'aromatiques (Figure III.1-4).

Quel que soit le point de fonctionnement, l'incorporation d'oléfines entraîne une légère diminution (de l'ordre de -0,5°V) de la durée de fin de combustion lors de l'ajout de 1-octène ou de 1,7-octadiène par rapport au gazole seul.

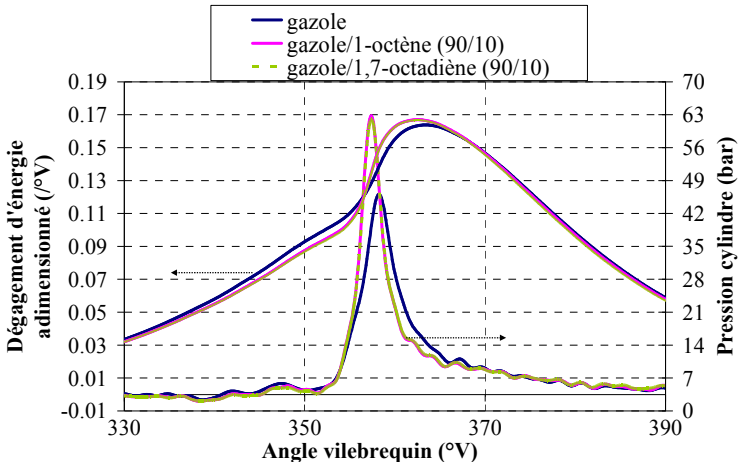


Figure V.1-1 : Influence de la présence de 1-octène et de 1,7-octadiène dans la formulation sur la combustion et sur la pression cylindre (1500tr/min, Φ=0,73, PMI=3bar)

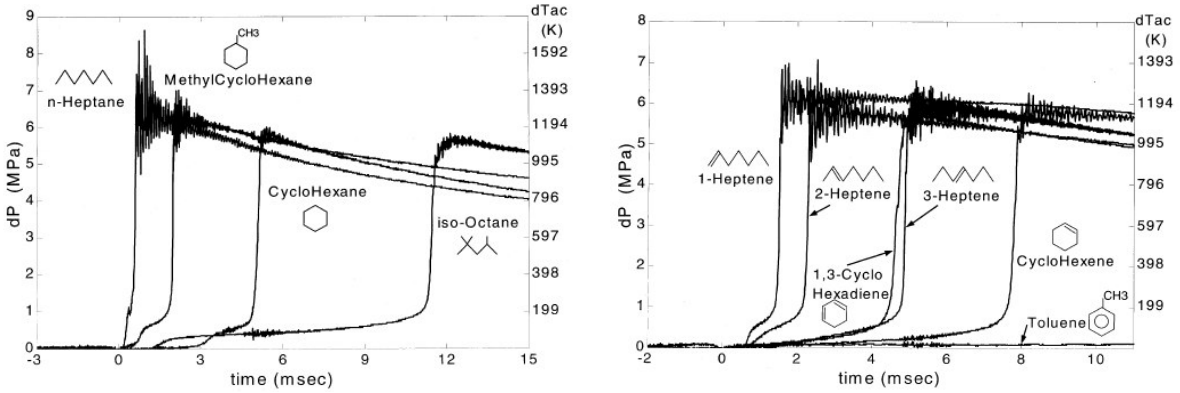


Figure V.1-2 : Comparaison des vitesses de combustion selon la structure des molécules [155]

V.1.2. Influence de l'incorporation d'oléfines sur la composition des gaz brûlés

V.1.2.1. Influence de l'incorporation d'oléfines sur les teneurs en HC imbrûlés totaux

Pour les différents points de fonctionnement, la présence d'oléfines entraîne une baisse des teneurs en HC imbrûlés totaux en fin de combustion (Figure V.1-3). A l'entrée du circuit EGR, la différence de teneur entre les HC imbrûlés totaux dans le cas d'une combustion avec du gazole et celle avec du gazole/1-octène (90/10) est d'environ -1,5% ; et entre celle avec du gazole et celle avec du gazole/1,7-octadiène (90/10), la différence est d'environ -4%. Les vitesses de combustion du 1-octène et du 1,7-octadiène étant plus grandes que celle du gazole, cela pourrait conduire à un plus grand degré d'avancement de réaction lorsque le gazole est additivé d'oléfines, et ainsi réduire les émissions de HC.

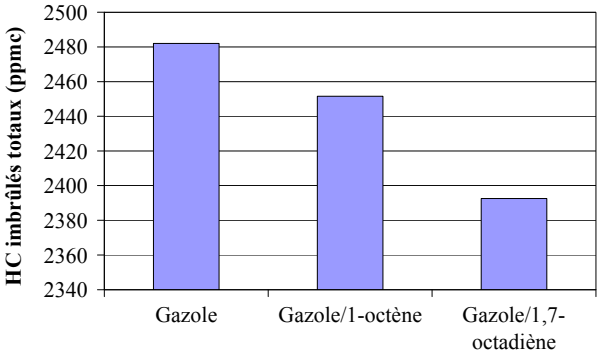


Figure V.1-3 : Influence de la présence de 1-octène et de 1,7-octadiène sur les teneurs en HC imbrûlés totaux en entrée de circuit EGR (1500tr/min, Φ=0,73, PMI=3bar)

V.1.2.2. Influence de l'incorporation d'oléfines sur les teneurs en NO_X

Pour les différents points de fonctionnement, l'ajout d'oléfines entraîne une augmentation de la teneur en NO_X (Figure V.1-4). Celle-ci augmente d'environ 20% entre une combustion avec du gazole et une avec du gazole/1-octène, et d'environ 35% avec du gazole/1,7-octadiène. Cette augmentation est à mettre en parallèle avec la baisse des HC, mais peut aussi être expliquée par des températures cylindre plus élevées (Figure V.1-5) dans le cas de combustion avec des oléfines, ce qui est propice à la formation de NO_X par le mécanisme de Zeldovich.

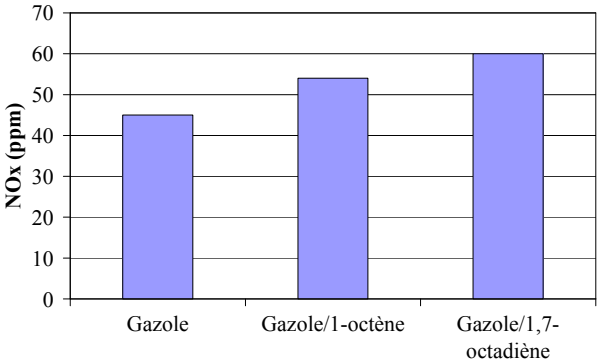


Figure V.1-4 : Influence de la présence de 1-octène et de 1,7-octadiène sur les teneurs en NO_X en entrée de circuit EGR (1500tr/min, Φ=0,73, PMI=6bar)

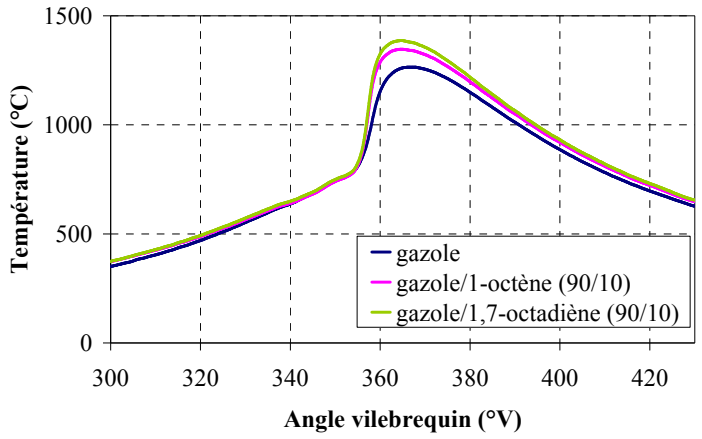


Figure V.1-5 : Influence de la présence de 1-octène et de 1,7-octadiène dans la formulation sur la température cylindre (1500tr/min, Φ=0,73, PMI=3bar)

V.1.2.3. Influence de l'incorporation d'oléfines sur les teneurs en CO

Quel que soit le point de fonctionnement, un impact de la présence des oléfines est visible. En effet, la présence d'oléfines entraîne une diminution de la teneur en CO dans les gaz EGR (Figure V.1-6). Comme pour les HC imbrûlés, l'ajout de 1,7-octadiène semble avoir un effet plus important sur les émissions de CO que le 1-octène. La diminution de la teneur en CO est de l'ordre de 25% avec l'addition de 1-octène, et de 30% avec du 1,7-octadiène. En fait, cette diminution des teneurs en CO avec les mélanges semble provenir d'une combustion meilleure ou plus complète.

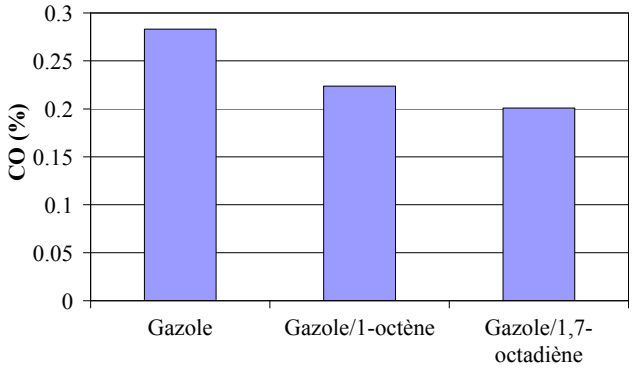


Figure V.1-6 : Influence de la présence de 1-octène et de 1,7-octadiène sur les teneurs en CO en entrée de circuit EGR (1500tr/min, Φ=0,73, PMI=3bar)

V.1.2.4. Influence de l'incorporation d'oléfines sur les teneurs en HC C_1-C_9

L'ajout d'oléfines modifiant la combustion et les teneurs en HC imbrûlés totaux, cela va aussi influencer les teneurs en HC C_1-C_9. Mais, plus spécifiquement, la présence d'oléfines va modifier la répartition des HC de type C_1-C_9 (Figure V.1-7).

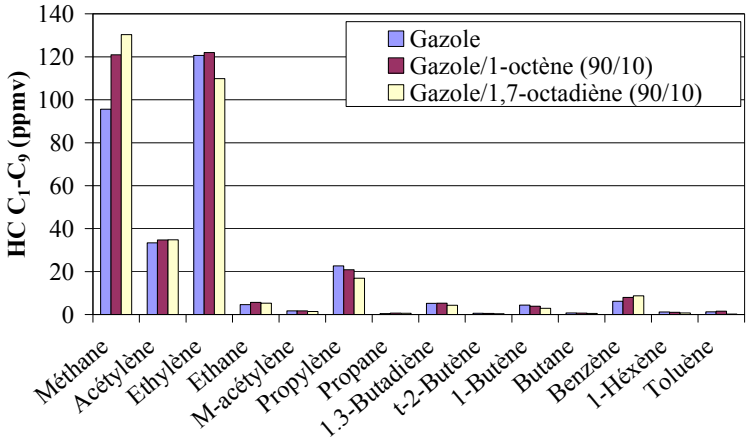


Figure V.1-7 : Influence de la présence de 1-octène et de 1,7-octadiène sur les teneurs en HC C_1-C_9 en entrée de circuit EGR (1500tr/min, Φ=0,73, PMI=6bar)

V.1.2.4.a. Impact sur les teneurs en méthane

La présence d'oléfines semble entraîner une augmentation de la teneur en CH_4. Cependant, cette augmentation dépend des points de fonctionnement. Par exemple, dans le cas d'une combustion à 1500tr/min, PMI=3bar, la variation en terme de CH_4 est quasi nulle (Figure V.1-8), tandis qu'à 1500tr/min, PMI=6bar (Figure V.1-7), la teneur en méthane augmente de 27% avec du 1-octène et de 37% avec du 1,7-octadiène par rapport au gazole. Ce phénomène pourrait être expliqué par le fait qu'à 3bar de PMI, la combustion est plus lente qu'à 6bar de PMI, les espèces ont alors le temps de se fragmenter même sans l'ajout d'oléfines, ce qui n'est pas le cas à 6bar.

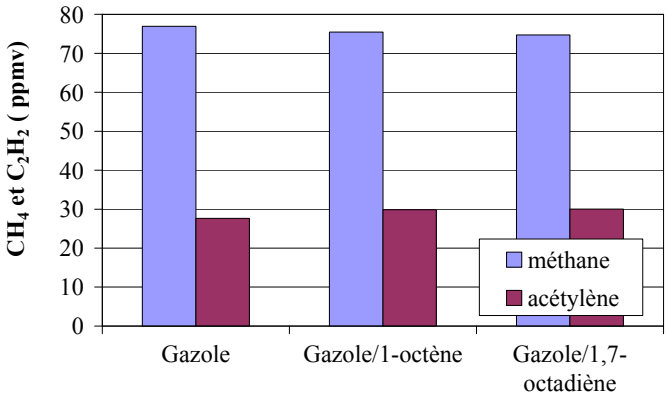


Figure V.1-8 : Influence de l'ajout d'oléfines sur les teneurs en méthane et acétylène en entrée de circuit EGR (1500tr/min, Φ=0,73, PMI=3bar)

V.1.2.4.b. Impact sur les teneurs en acétylène

Quel que soit le point de fonctionnement, l'addition d'oléfines entraîne une augmentation de la concentration en acétylène dans les gaz EGR (Figure V.1-8). Cette croissance est de l'ordre de 5% entre une combustion avec du gazole et une avec du 1-octène, et de l'ordre de 6% avec du 1,7-octadiène.

Cette augmentation pourrait provenir du fait que la formation de radicaux comportant des doubles liaisons est favorisée par la présence des oléfines. Ces radicaux vinyles favorisent alors ensuite la formation d'acétylène par la réaction suivante :

Réaction V.1-1 : $CH_2 = CH^{\circ} \rightarrow CH \equiv CH + H^{\circ}$

V.1.2.4.c. Impact sur les teneurs en éthylène

Selon l'oléfine ajoutée, l'impact sur les teneurs en éthylène va être différent (Figure V.1-9). En effet, l'ajout de 1-octène semble entraîner une augmentation de la teneur en éthylène de 4 à 13% par rapport au gazole, tandis que l'ajout de 1,7-octadiène semble entraîner une diminution de 9 à 13% par rapport au gazole.

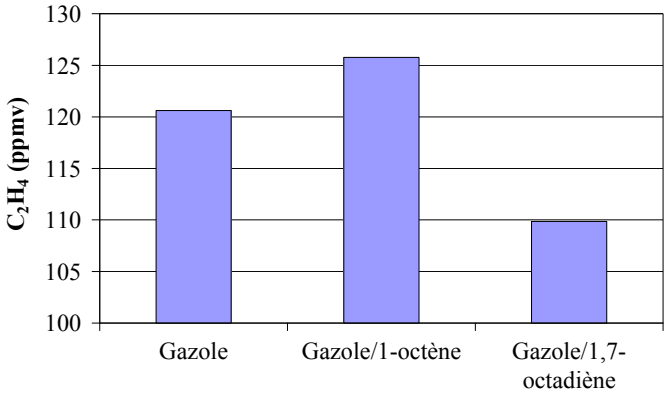
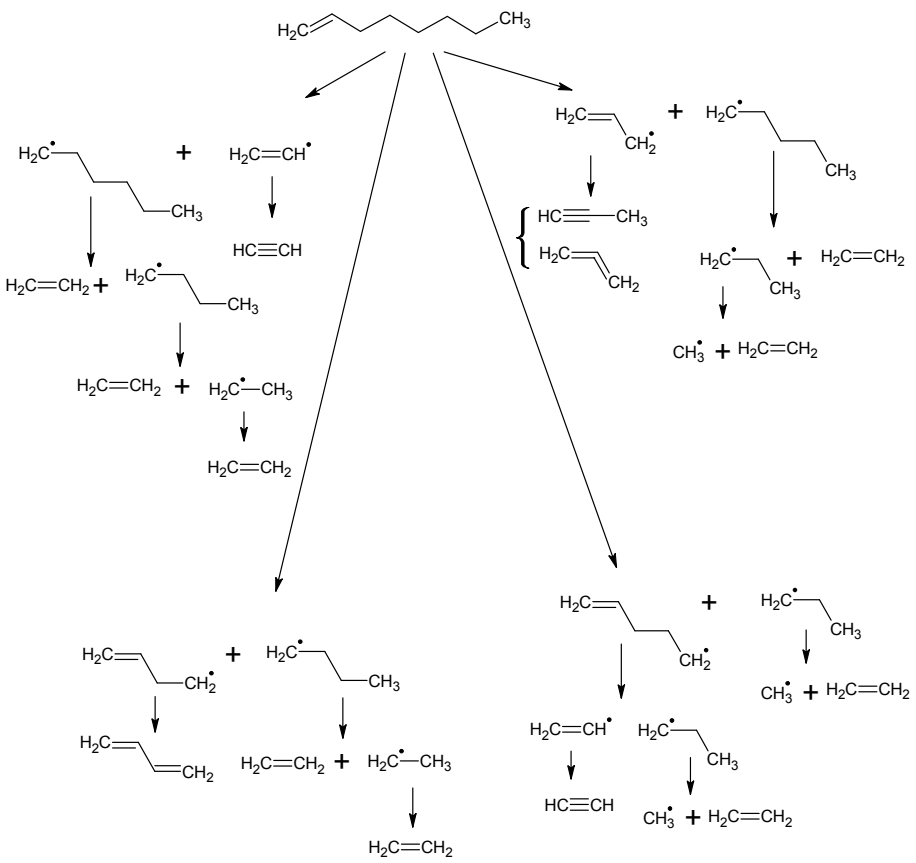


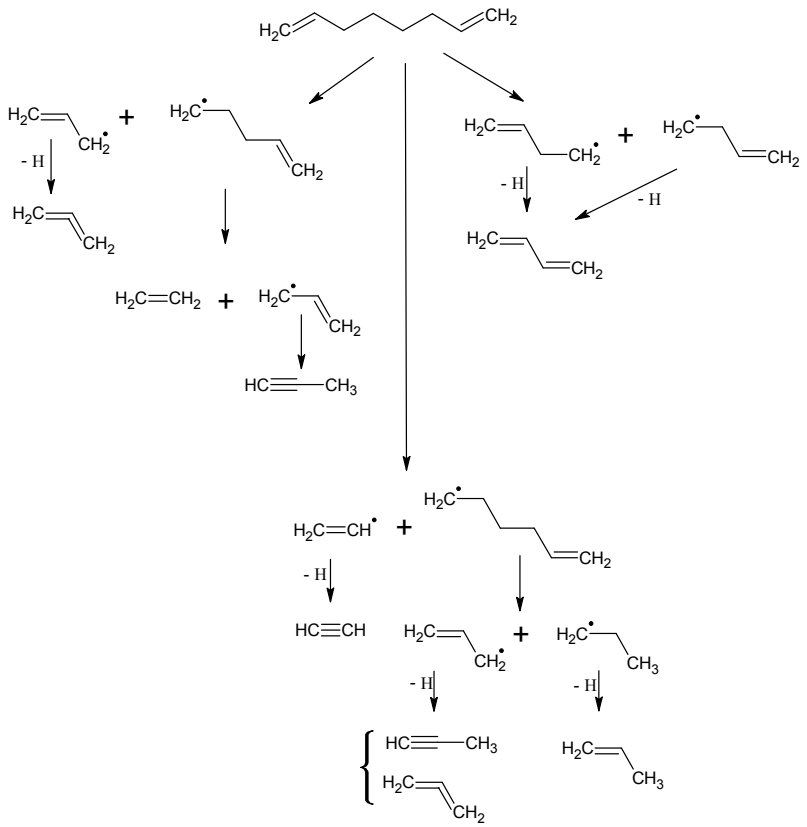
Figure V.1-9 : Influence de l'ajout d'oléfines sur les teneurs en éthylène en entrée de circuit EGR (1500tr/min, Φ=0,73, PMI=6bar)

Cette augmentation de la concentration en éthylène avec l'ajout de 1-octène peut provenir de la dissociation de cette molécule, propice à la formation d'éthylène. En effet, quelles que soient les réactions de dissociation du 1-octène, cela aboutit à la formation de plusieurs molécules d'éthylène (Mécanisme V.1-1).

La diminution de la teneur en éthylène avec l'ajout de 1,7-octadiène pourrait provenir de la dissociation de cette molécule qui n'est pas favorable à la production de molécules d'éthylène (Mécanisme V.1-2).



Mécanisme V.1-1 : Mécanisme de dissociation du 1-octène



Mécanisme V.1-2 : Mécanisme de dissociation du 1,7-octadiène

V.1.2.4.d. Impact sur les teneurs en benzène

Quel que soit le point de fonctionnement ou l'oléfine ajoutée, l'addition de cette dernière entraîne une augmentation des teneurs en benzène (Figure V.1-10). L'augmentation entre une combustion avec du gazole et une avec ajout de 1-octène est de l'ordre de 25% ; et de l'ordre de 30% avec du 1,7-octadiène.

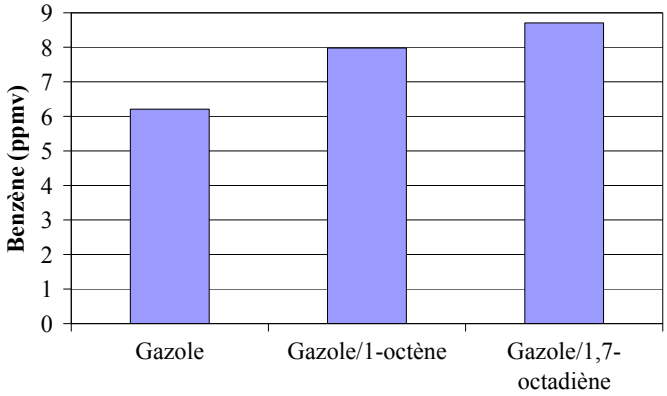


Figure V.1-10 : Influence de l'ajout d'oléfines sur les teneurs en benzène en entrée de circuit EGR (1500tr/min, Φ=0,73, PMI=6bar)

Cette augmentation de la teneur en benzène doit être liée au fait que l'oxydation des oléfines est propice à la formation de radicaux de type C_2H_3, C_3H_5, ou C_4H_5, qui sont des intermédiaires pour la formation du benzène (cf. section 0).

V.1.2.4.e. Impact sur les autres HC C_1-C_9

L'addition d'oléfines entraîne aussi une diminution des teneurs en propylène (de 3 à 50%), de 1,3-butadiène (jusqu'à 50%), de 1-butène (de 10 à 60%), et de 1-héxène (de 4 à 64%). Dans tous les cas, la décroissance est plus importante avec l'ajout du 1,7-octadiène qu'avec du 1-octène (Figure V.1-7). De même que précédemment, cette diminution pourrait être expliquée par une meilleure combustion en présence d'oléfines.

Par contre, il ne semble pas y avoir d'impact significatif sur les émissions d'éthane, méthyl-acétylène, propane, trans-2-butène, butane, et toluène.

V.1.2.5. Influence de l'incorporation d'oléfines sur les teneurs en aldéhydes et en acétone

L'ajout d'oléfines entraîne une diminution des teneurs en aldéhydes et en acétone (Figure V.1-11). De plus, l'addition de 1,7-octadiène entraîne une diminution plus forte des teneurs en aldéhydes que par l'ajout de 1-octène. Cette diminution pourrait venir appuyer notre hypothèse sur le fait que la combustion HCCI semble être améliorée par l'ajout d'oléfines dans la formulation du carburant.

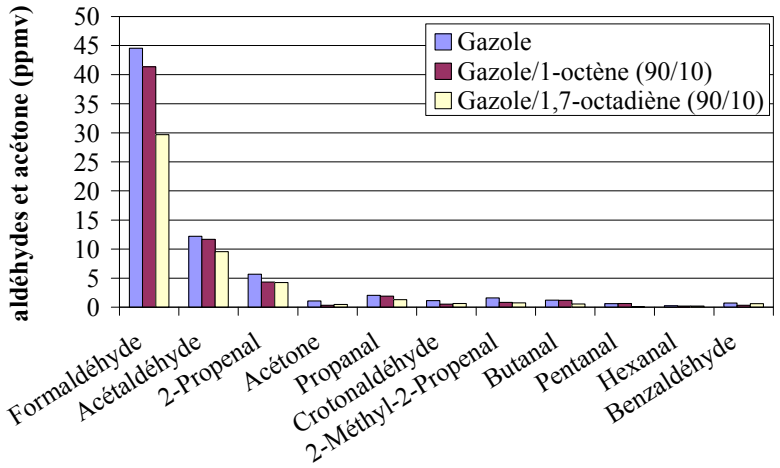


Figure V.1-11 : Influence de l'ajout d'oléfines sur les teneurs en aldéhydes et en acétone en entrée de circuit EGR (1500tr/min, Φ=0,73, PMI=6bar)

En effet, plus la combustion est incomplète et plus il y a de molécules de type aldéhydes ou cétones qui sont créées via le mécanisme suivant :

$$RH + X \rightarrow R + HX$$
$$R + O_2 \rightarrow RO + OH$$
$$RO \rightarrow aldéhyde + H$$
$$RO + O_2 \rightarrow aldéhyde + HO_2$$

V.1.2.5.a. Impact sur les teneurs en HAP

L'addition des oléfines entraîne une diminution des teneurs en HAP. Cependant, cette diminution dépend des points de fonctionnement du moteur. En effet, dans le cas d'une PMI de 3bar à 1500tr/min et 2000tr/min (Figure V.1-12), il n'y a pas de différence significative entre les deux oléfines (diminution de l'ordre de 40% entre une combustion avec du gazole et une combustion avec addition d'oléfines). Tandis qu'avec une PMI de 6bar (Figure V.1-13), il y a une différence dans les teneurs en HAP entre les deux oléfines : le 1-octène entraîne une diminution en HAP de 58% par rapport au gazole, tandis que le 1,7-octadiène entraîne une diminution dans les teneurs en HAP de 69% par rapport au gazole. La combustion étant plus rapide à 6bar et étant meilleure, semble t'il, avec une dioléfine qu'avec une oléfine, cela pourrait expliquer la meilleure fragmentation dans le cas du 1,7-octadiène à ce point de fonctionnement.

Cependant, quel que soit le point de fonctionnement, l'ajout de 1,7-octadiène entraîne une augmentation de la teneur en HAP complexe par rapport au 1-octène. Ce phénomène pourrait être expliqué par le fait que les mécanismes de décomposition de ces deux espèces sont différents, d'où des mécanismes HACA différents, et donc des différences dans les produits de réaction obtenus.

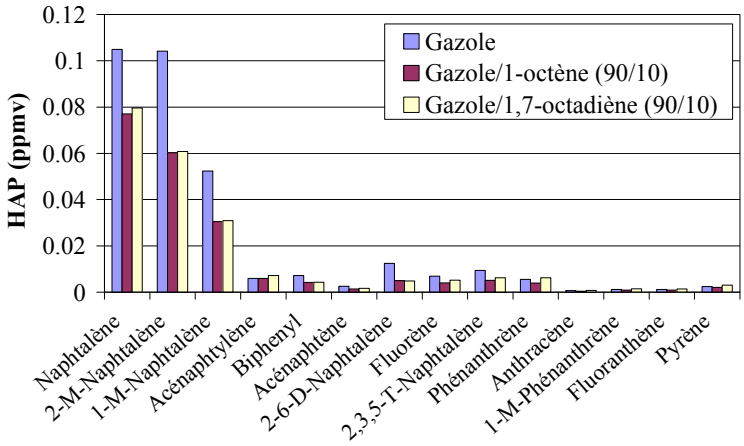


Figure V.1-12 : Influence de l'ajout d'oléfines sur les teneurs en HAP en entrée de circuit EGR (1500tr/min, Φ=0,73, PMI=3bar)

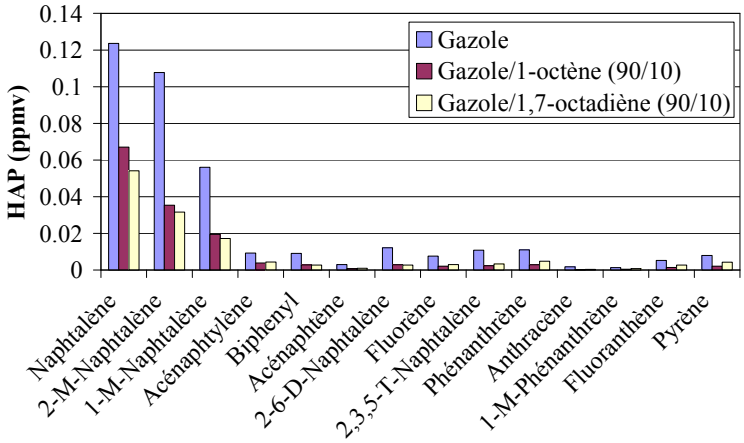


Figure V.1-13 : Influence de l'ajout d'oléfines sur les teneurs en HAP en entrée de circuit EGR (1500tr/min, Φ=0,73, PMI=6bar)

Il est important de noter que la diminution des teneurs en HAP pourrait en fait provenir d'une plus grande production de particules, ce qui n'est pas le cas (Tableau V.1-2). La diminution des teneurs en HAP ne se fait donc pas au détriment des émissions de particules.

Tableau V.1-2 : Influence de l'ajout des oléfines sur les émissions de particules

Particules (g/h)	1500tr/min, 3bar	1500tr/min, 6bar	2000tr/min, 3bar
Gazole	0,06	0,4	0,16
Gazole/1-octène	0,03	0,07	0,15
Gazole/1,7-octadiène	0,03	0,08	/

V.1.3. Récapitulatif de l'influence de l'incorporation d'oléfines

A l'iso-réglage choisi, l'incorporation d'oléfines dans le gazole de base entraîne ainsi une diminution du délai d'auto-inflammation de la combustion principale, accompagnée d'une légère

diminution de la durée de fin de combustion. Cette diminution du délai, par la présence d'oléfines, va alors être accompagnée d'une diminution des émissions de HC totaux et de CO, et d'une augmentation des émissions de NO_X. Cependant, selon s'il s'agit d'une oléfine ou d'une dioléfine, les mécanismes réactionnels vont différer et il va ainsi y avoir quelques différences dans les produits de réaction obtenus.

V.2. Impact de l'incorporation d'acétals

Les carburants reformulés avec des acétals sont : le gazole/butylal (90/10) et le gazole/butylal (80/20), dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau III.1-6. Afin de comparer le gazole et ces mélanges, trois points de fonctionnement ont été étudiés (Tableau V.2-1).

Tableau V.2-1 : Points de fonctionnement du moteur

Régime moteur (tr/min)	PMI (bar)	P_{rail} (bar)	Phasage injections	Richesse
1500	3	600	AVI1 = 25°V AVI2 = 55°V	0,73
	6	1200	AVI1 = 18°V AVI2 = 60°V AVI3 = 90°V	
2000	3	1000	AVI1 = 25°V AVI2 = 60°V	

V.2.1. Influence de l'incorporation du butylal sur la combustion

Par incorporation de 10% de butylal dans le gazole de base, le délai d'initiation de la flamme froide est diminué, jusqu'à -0,6°V ; il en est de même pour celui de la combustion principale (-0,8°V à 1500tr/min avec une PMI de 3bar (Figure V.2-1), -0,5°V avec une PMI de 6bar, et -2,6°V à 2000tr/min (Figure V.2-2)). Ainsi, l'effet du butylal est surtout visible à 2000tr/min. Cette influence semble en accord avec la littérature [149] puisque sans rectification de PMI, l'incorporation de butylal n'a que peu d'influence sur l'initiation de la combustion et est accompagnée d'une baisse de la PMI. Dans notre cas, la PMI a été augmentée, pour être à la même valeur que la référence, ce qui a contribué à faire diminuer le délai d'auto-inflammation. Il est intéressant de noter que l'incorporation de 20% de butylal n'induit pas un effet différent de celui obtenu avec 10% en terme de délai de flamme froide et de délai de combustion principale (Figure V.2-2) [149]. Cependant, il semblerait que l'addition de 20% de butylal entraîne une combustion plus lente. En effet, l'incorporation de 10% de butylal entraîne une diminution de la durée de fin de combustion de 1°V à 3°V tandis que l'incorporation de 20% de butylal entraîne un allongement de la durée de fin de combustion allant jusqu'à 7°V.

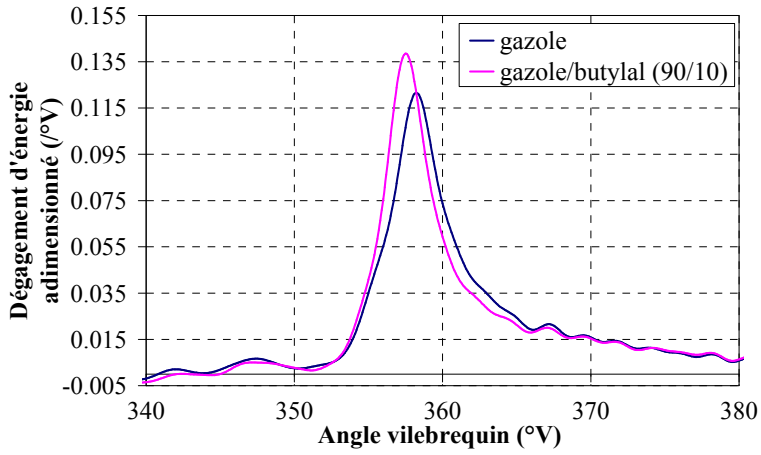


Figure V.2-1 : Influence sur la combustion de l'incorporation de 10% de butylal dans le carburant (1500tr/min, Φ=0,73, PMI=3bar)

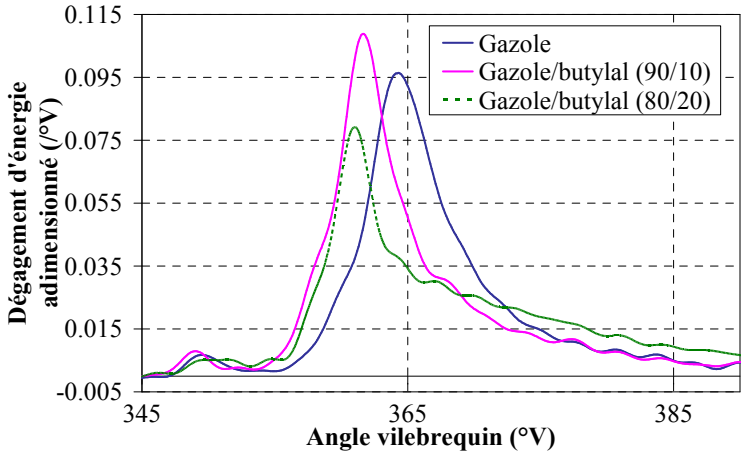


Figure V.2-2 : Influence sur la combustion de l'incorporation de 10% ou de 20% de butylal dans le carburant (2000tr/min, Φ=0,73, PMI=3bar)

V.2.2. Influence de l'incorporation du butylal sur la composition des gaz brûlés

Suite à un problème de disponibilité de matériels lors de la seconde phase de l'étude, la composition des gaz brûlés en terme de HC C_1-C_9, aldéhydes/acétone, et HAP n'a pu être étudiée qu'avec le mélange gazole/butylal (90/10) et le gazole de référence.

V.2.2.1. Influence de l'incorporation de butylal sur les teneurs en HC imbrûlés totaux

L'incorporation de butylal entraîne une diminution des teneurs en HC imbrûlés totaux. Cependant, à 1500tr/min, cette diminution est quasi nulle avec une PMI de 3bar, tandis qu'avec une PMI de 6bar, la diminution est de l'ordre de 15% quelle que soit la teneur d'incorporation du butylal (Figure V.2-3). Il en est de même à 2000tr/min (Figure V.2-4) où la diminution est de l'ordre de 15% avec une incorporation de 10%, et de l'ordre de 27% lors d'une incorporation de 20% de butylal. Ainsi, l'effet de l'incorporation en elle-même mais aussi celui de la teneur incorporée dépendent du point de fonctionnement du moteur. L'importance des paramètres de fonctionnement moteur a été mise en

évidence par D. Alseda [149] : selon les conditions expérimentales, le butylal ne va pas suivre les mêmes voies d'oxydation, et ainsi selon la PMI ou le régime choisi, les produits finaux de l'oxydation du butylal vont différer.

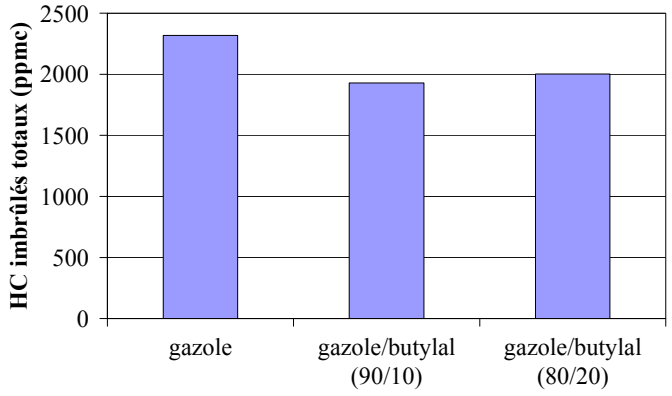


Figure V.2-3 : Influence de l'incorporation de 10% et de 20% de butylal sur les teneurs en HC imbrûlés totaux en entrée du circuit EGR (1500tr/min, Φ=0,73, PMI=6bar)

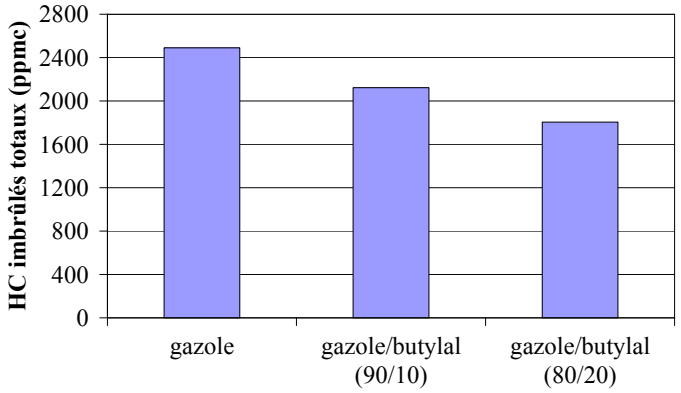


Figure V.2-4 : Influence de l'incorporation de 10% et de 20% de butylal sur les teneurs en HC imbrûlés totaux en entrée du circuit EGR (2000tr/min, Φ=0,73, PMI=3bar)

V.2.2.2. Influence de l'incorporation de butylal sur les teneurs en NO_X

L'incorporation de butylal dans le carburant entraîne une augmentation de la teneur en NO_X (Figure V.2-5). En effet, l'incorporation de 10% de butylal entraîne une augmentation des émissions de NO_X allant jusqu'à 25% et une incorporation de 20% entraîne une augmentation allant jusqu'à 50%. Cette augmentation des NO_X était prévisible du fait de l'avancement de la combustion par la présence de butylal. De plus, la température cylindre au cours de la combustion est beaucoup plus élevée en présence de butylal.

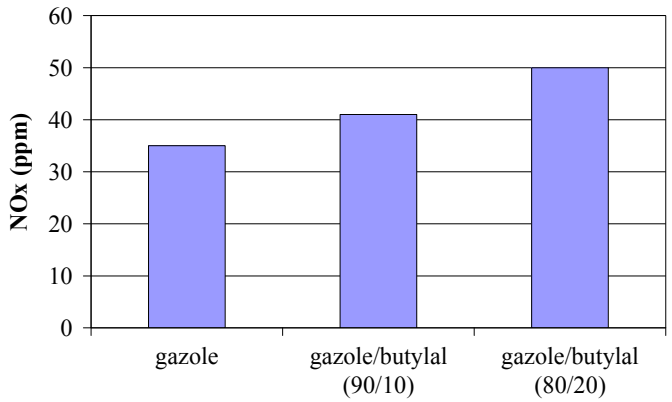


Figure V.2-5 : Influence de l'incorporation de 10% et de 20% de butylal sur les teneurs en NO_X en entrée du circuit EGR (1500tr/min, Φ=0,73, PMI=6bar)

V.2.2.3. Influence de l'incorporation de butylal sur les teneurs en CO

L'incorporation de butylal dans le carburant entraîne une diminution de la teneur en CO (Figure V.2-6). En effet, avec un régime moteur de 1500tr/min et une PMI de 3bar, la diminution est d'environ 5% (sans différenciation de la teneur incorporée). Cependant, avec une PMI de 6bar, cette diminution devient significative, de l'ordre de 25% (sans différenciation de la teneur incorporée), de même à 2000tr/min où la diminution est de l'ordre de 10% avec une incorporation de 10% et de 40% avec une incorporation de 20%. Ainsi, à 2000tr/min, de même que pour les émissions de HC, il y a un effet significatif de la quantité incorporée.

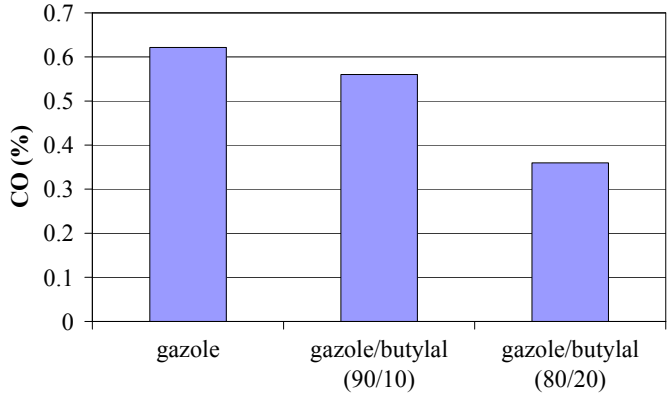


Figure V.2-6 : Influence de l'incorporation de 10% et de 20% de butylal sur les teneurs en CO en entrée du circuit EGR (2000tr/min, Φ=0,73, PMI=3bar)

V.2.2.4. Influence de l'incorporation de butylal sur les teneurs en HC C_1-C_9

Il semble que l'incorporation de 10% de butylal augmente les teneurs globales en HC C_1-C_9, de l'ordre de 10% à 1500tr/min (avec une PMI de 3bar, et de l'ordre de 18% avec une PMI de 6bar (Figure V.2-7)), mais permette de diminuer légèrement les teneurs globales en HC C_1-C_9 à 2000tr/min, de l'ordre de 8% (Figure V.2-8). Le choix du point de fonctionnement a donc bien un effet important sur la combustion du butylal et donc sur la formation des HC C_1-C_9.

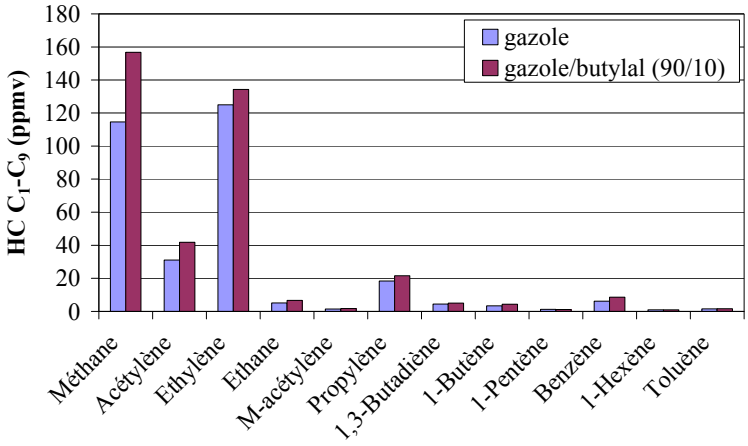


Figure V.2-7 : Influence de l'incorporation de 10% de butylal sur les teneurs en HC C_1-C_9 en entrée du circuit EGR (1500tr/min, Φ=0,73, PMI=6bar)

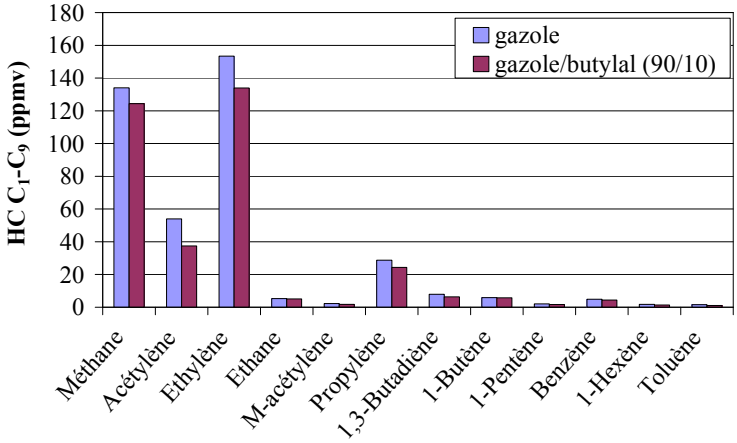


Figure V.2-8 : Influence de l'incorporation de 10% de butylal sur les teneurs en HC C_1-C_9 en entrée du circuit EGR (2000tr/min, Φ=0,73, PMI=3bar)

V.2.2.5. Influence de l'incorporation de butylal sur les teneurs en aldéhydes et acétone

Contrairement à ce qui pourrait être attendu de prime abord, bien que le butylal est une espèce oxygénée, l'incorporation de butylal entraîne, ici, une baisse des émissions en aldéhydes de 10 à 35% selon l'espèce et selon le point de fonctionnement (Figure V.2-9). De plus, les diminutions en acétone sont drastiques puisqu'il n'y a quasiment pas de formation d'acétone lorsque du butylal est incorporé dans le carburant, et ce, quel que soit le point de fonctionnement. Cette diminution de la formation d'aldéhydes est similaire à celle observée pour les HC C_1-C_9 (Figure V.2-8). Elle pourrait ainsi provenir de la température plus élevée de combustion lors de l'incorporation de butylal.

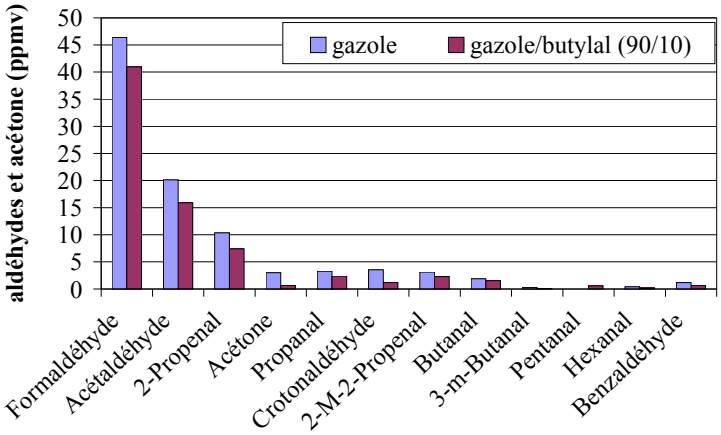


Figure V.2-9 : Influence de l'incorporation de 10% de butylal sur les teneurs en aldéhydes et acétone en entrée du circuit EGR (2000tr/min, Φ=0,73, PMI=3bar)

V.2.2.6. Influence de l'incorporation de butylal sur les teneurs en HAP

Quel que soit le point de fonctionnement, l'incorporation de 10% de butylal entraîne une diminution des teneurs en HAP (Figure V.2-10) : de 8% (1500tr/min, PMI=6bar) à 36% (2000tr/min, PMI=3bar). Cette diminution importante des HAP par l'incorporation de butylal pourrait provenir de la meilleure combustion, de la plus grande post-oxydation des gaz du fait de la présence d'atomes d'oxygène, mais aussi du fait que les acétals sont, de base, moins propices à la formation de HAP que les aromatiques présents dans le gazole car ils ne contiennent pas de double liaisons.

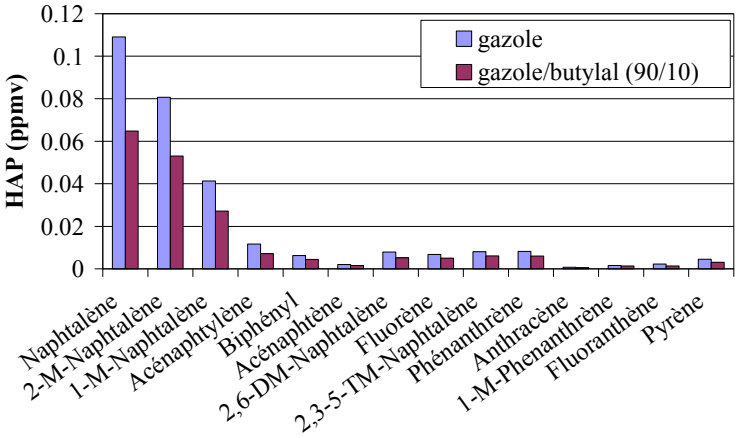


Figure V.2-10 : Influence de l'incorporation de 10% de butylal sur les teneurs en aldéhydes et acétone (2000tr/min, Φ=0,73, PMI=3bar)

V.2.3. Récapitulatif de l'influence de l'incorporation d'acétals

L'incorporation de 10% et de 20% de butylal entraîne une diminution du délai d'auto-inflammation. Cependant, il n'y a pas d'effet significatif selon la quantité incorporée, à part un ralentissement de la combustion avec l'augmentation de la teneur incorporée.

Cette promotion de l'initiation de la combustion principale par la présence de butylal va alors avoir comme effet une baisse des émissions de HC et de CO, accompagnée d'une augmentation des teneurs en NO_X. De plus, l'incorporation de butylal entraîne une diminution des teneurs en

aldéhydes/acétone et HAP, ainsi qu'une diminution des HC C_1-C_9 à 2000tr/min. Cependant, à 1500tr/min, la présence de butylal entraîne une hausse des émissions de HC C_1-C_9 compensée par la baisse des émissions d'aldéhydes et de HAP, ce qui pourrait expliquer la très faible variation des émissions de HC totaux.

V.3. Impact de l'incorporation de molécules cycliques

Les carburants reformulés avec des molécules cycliques sont : le gazole/cyclohexane (90/10), le gazole/cyclohexène (90/10), et les gazole/décaline (90/10) et (70/30) dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau III.1-6. L'effet de l'incorporation de molécules cycliques étant assez faible, sept points de fonctionnement ont été étudiés afin de comparer les mélanges par rapport au gazole (Tableau V.3-1).

Tableau V.3-1 : Points de fonctionnement du moteur

Régime moteur (tr/min)	PMI (bar)	P_{rail} (bar)	Richesse	Phasage injections
1500	3	600	0,65	AVI1 = 25°V AVI2 = 55°V
			0,73	
	6	1200	0,65	AVI1 = 18°V AVI2 = 60°V AVI3 = 90°V
			0,73	
2000	3	1000	0,65	AVI1 = 25°V AVI2 = 60°V
			0,73	

V.3.1. Influence de l'incorporation de molécules cycliques sur la combustion

Selon la molécule incorporée à 10%, l'effet sur la combustion est différent (Figure V.3-1), néanmoins, l'impact d'une molécule donnée est identique quel que soit le point de fonctionnement. Ainsi, l'incorporation de 10% de cyclohexane entraîne une diminution du délai de flamme froide (de 0°V à -1,7°V par rapport au gazole selon le point de fonctionnement), ainsi qu'une diminution du délai de combustion principale (de 0°V à -3°V par rapport au gazole). La durée de la fin de combustion est légèrement raccourcie, de l'ordre de -1°V par rapport à celle du gazole.

Le cyclohexène a approximativement le même effet, i.e. une diminution du délai de flamme froide par rapport au gazole (de -0,8°V à -1,7°V), ainsi qu'une diminution du délai de combustion principale (de -0,9°V à -2,3°V). L'incorporation de 10% de cyclohexène entraîne une diminution de -1°V à -3,7°V de la durée de fin de combustion par rapport à celle du gazole.

L'incorporation de 10% de décaline, par contre, n'entraîne aucun effet sur la flamme froide, mais une légère diminution du délai de combustion principale (de 0°V à -1,3°V) et une diminution de la durée de fin de combustion (de l'ordre de -1,5°V par rapport au gazole). Du fait du faible impact de

l'incorporation de 10% de décaline sur l'initiation de la combustion, une incorporation de 30% a aussi été testée. Il s'avère alors que, lorsque la décaline est incorporée à des teneurs élevées, cela contribue à la diminution du délai de flamme froide (de -1,4°V à -1,6°V) accompagnée d'une diminution du délai de combustion principale (de -1,7°V à -2,5°V) (Figure V.3-2), ainsi qu'une diminution de la durée de fin de combustion (de l'ordre de -2°V).

Ainsi, l'incorporation de molécules cycliques entraîne globalement, mais de manière relativement faible dans la majorité des cas, une diminution du délai de flamme froide et de combustion principale.

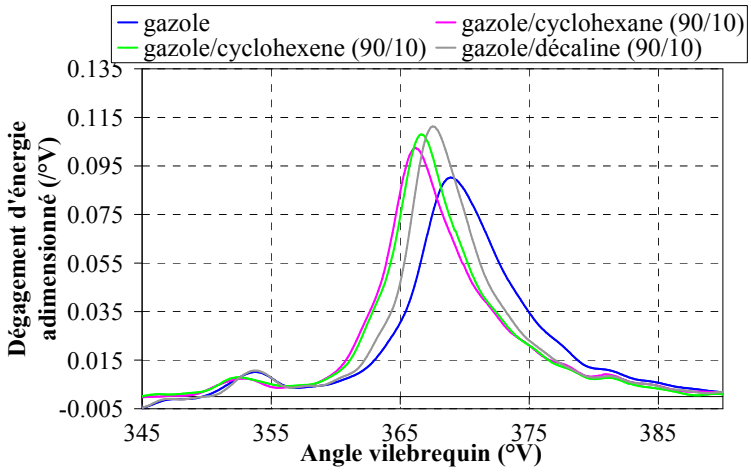


Figure V.3-1 : Influence sur la combustion de l'incorporation de 10% de molécules cycliques dans le carburant (2000tr/min, Φ=0,73, PMI=3bar)

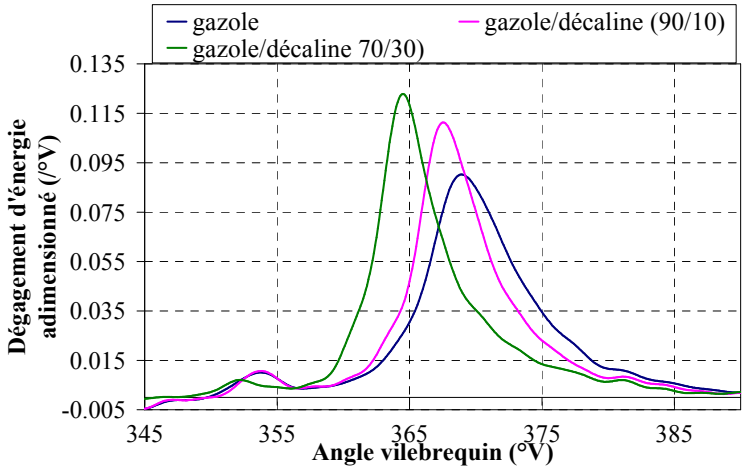


Figure V.3-2 : Influence sur la combustion de l'incorporation de 10% et de 30% de décaline dans le carburant (2000tr/min, Φ=0,73, PMI=3bar)

V.3.2. Influence de l'incorporation de molécules cycliques sur la composition des gaz brûlés

Suite à un problème de disponibilité de matériels, nous n'avons pu effectuer que des mesures avec l'analyseur de baie 5 gaz, i.e. HC imbrûlés totaux, NO_X et CO.

V.3.2.1. Influence de l'incorporation de molécules cycliques sur les teneurs en HC imbrûlés totaux

Globalement, l'incorporation de molécules cycliques dans la formulation du carburant entraîne une diminution des teneurs en HC imbrûlés mais celle-ci diffère selon la molécule incorporée (Figure V.3-3).

L'incorporation de 10% de cyclohexane entraîne une diminution des teneurs en HC jusqu'à 18% par rapport au gazole de référence. L'incorporation de 10% de cyclohexène entraîne, quant à elle, une diminution allant jusqu'à 15%. L'incorporation de 10% de décaline entraîne une diminution des teneurs en HC de 8% au maximum, mais l'incorporation de 30% de décaline entraîne une diminution importante des teneurs en HC, allant jusqu'à 25%. Cette diminution des teneurs en HC peut être une conséquence du potentiel des molécules cycliques à promouvoir l'initiation de la combustion : plus le délai est court et moins il y aura de HC imbrûlés en fin de combustion.

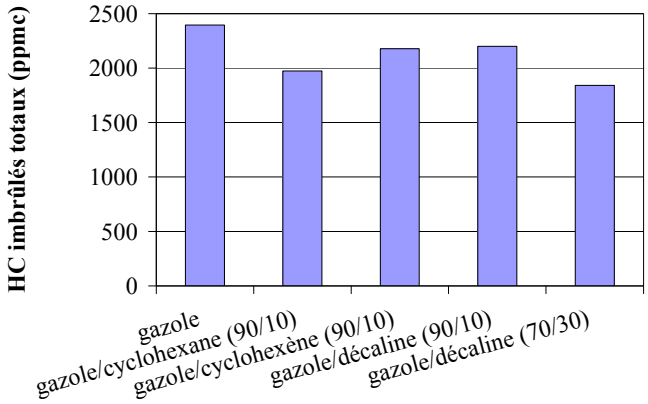


Figure V.3-3 : Influence de l'incorporation de molécules cycliques dans la formulation du carburant sur les émissions de HC imbrûlés totaux en entrée du circuit EGR (2000tr/min, Φ=0,73, PMI=3bar)

V.3.2.2. Influence de l'incorporation de molécules cycliques sur les émissions de NO_X

L'incorporation de molécules cycliques entraîne une augmentation des émissions de NO_X (Figure V.3-4). En effet, l'incorporation de cyclohexane entraîne une augmentation des émissions de NO_X allant jusqu'à 70%, le cyclohexène jusqu'à 45%, la décaline (avec une incorporation de 10%) jusqu'à 8%. L'augmentation de la teneur en NO_X semble concorder avec le fait que l'incorporation de molécules cycliques entraîne une augmentation de la température en cours de combustion. Seule l'incorporation de 30% de décaline laisse perplexe car entraîne une diminution des teneurs en NO_X quel que soit le point de fonctionnement, et aucune explication n'a été trouvée à ce phénomène, cette

incorporation entraînant pourtant un avancement de la combustion et une augmentation des températures en cours de combustion.

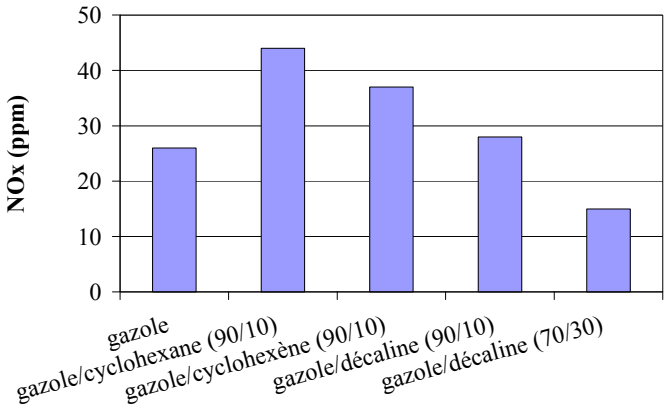


Figure V.3-4 : Influence de l'incorporation de molécules cycliques dans la formulation du carburant sur les émissions de NO_X en entrée du circuit EGR (2000tr/min, Φ=0,73, PMI=3bar)

V.3.2.3. Influence de l'incorporation de molécules cycliques sur les émissions de CO

L'incorporation de molécules cycliques entraîne globalement une diminution des teneurs en CO, mais différente selon la molécule incorporée (Figure V.3-5).

Cette diminution peut atteindre 25% pour une incorporation de 10% de cyclohexane, 20% pour une incorporation de 10% de cyclohexène, 13% pour une incorporation de 10% de décaline, et 40% pour une incorporation de 30% de décaline. Cette diminution des teneurs en CO est à mettre en parallèle avec les résultats sur les émissions de HC imbrûlés totaux, et donc avec l'avancement de la combustion par l'ajout de molécules cycliques.

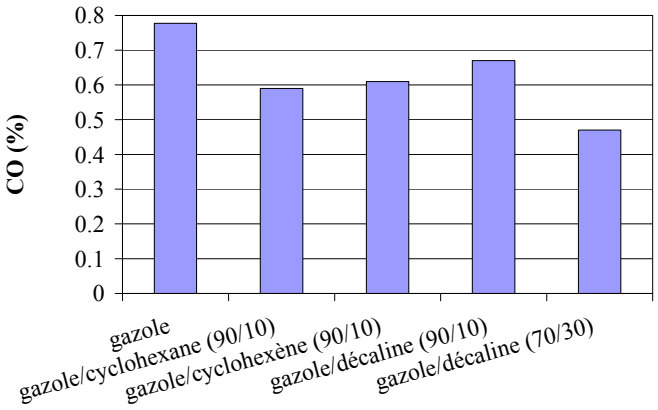


Figure V.3-5 : Influence de l'incorporation de molécules cycliques dans la formulation du carburant sur les émissions de CO en entrée du circuit EGR (2000tr/min, Φ=0,73, PMI=3bar)

V.3.3. Récapitulatif de l'influence de l'incorporation de molécules cycliques

Ainsi, l'incorporation de molécules cycliques entraîne globalement un avancement de la combustion principale mais aussi dans certains cas de la flamme froide.

Cette incorporation dans le carburant de base entraîne aussi une diminution des émissions de HC imbrûlés totaux, du CO, et une augmentation des teneurs en NO_X.

Cependant, selon la molécule incorporée et sa teneur d'incorporation, l'effet peut être plus ou moins important, on a ainsi :

$$\text{Effet}_{10\%\text{décaline}} < \text{Effet}_{10\%\text{cyclohexène}} < \text{Effet}_{10\%\text{cyclohexane}} < \text{Effet}_{30\%\text{décaline}}$$

V.4. Impact de l'incorporation d'EMHV

Deux mélanges ont été réalisés avec de l'EMHV : gazole/EMHV (99/1) et gazole/EMHV (90/10), dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau III.1-6. Afin de comprendre l'effet de l'incorporation d'EMHV, quatre points de fonctionnement moteur ont été étudiés (Tableau V.4-1).

Tableau V.4-1 : Points de fonctionnement du moteur

Régime moteur (tr/min)	PMI (bar)	P_{rail} (bar)	Richesse	Phasage injections
1500	3	600	0,65	AVI1 = 25°V AVI2 = 55°V
			0,73	
	6	1200	0,73	AVI1 = 18°V AVI2 = 60°V AVI3 = 90°V
2000	3	1000	0,73	AVI1 = 25°V AVI2 = 60°V

V.4.1. Influence de l'incorporation d'EMHV sur la combustion

L'incorporation d'EMHV dans la composition du carburant n'entraîne que peu de modification de l'initiation et du déroulement de la combustion (Figure V.4-1). Cependant, l'étude de différents points de fonctionnement nous a permis de constater que l'incorporation d'EMHV permettait d'initier la combustion légèrement plus tôt (flamme froide ou combustion principale) (Figure V.4-2) : un avancement de l'initiation de la combustion principale pouvant atteindre -0,4°V pour l'incorporation de 1% d'EMHV, et pouvant atteindre -1,2°V pour l'incorporation de 10% d'EMHV. L'influence de l'incorporation d'EMHV sur l'initiation de la combustion est donc relativement faible. De plus, l'incorporation de 1% d'EMHV n'a pas de réelle influence sur la durée de fin de combustion, tandis que l'incorporation de 10% permet de rallonger la durée de fin de combustion de 3,6°V à 5,3°V pour les points de fonctionnement étudiés.

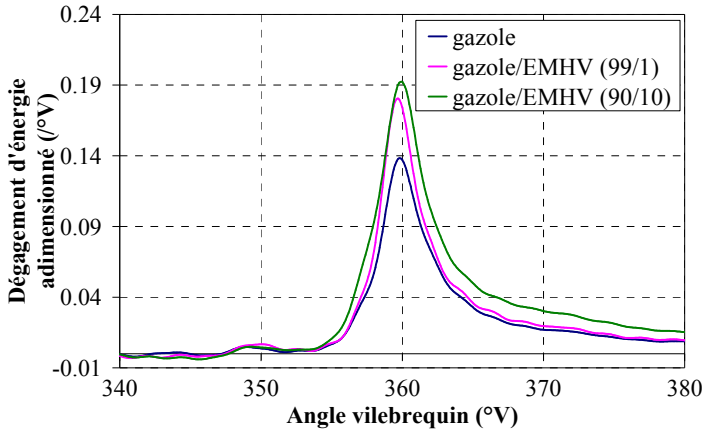


Figure V.4-1 : Influence sur la combustion de l'incorporation de 1% et 10% d'EMHV dans le carburant (1500tr/min, Φ=0,73, PMI=3bar)

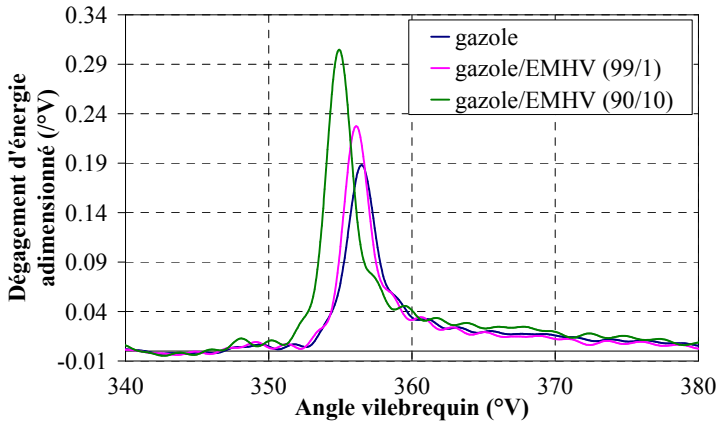


Figure V.4-2 : Influence sur la combustion de l'incorporation de 1% et 10% d'EMHV dans le carburant (1500tr/min, Φ=0,65, PMI=3bar)

V.4.2. Influence de l'incorporation d'EMHV sur la composition des gaz brûlés

Suite à un problème technique, aucune mesure de HAP n'a pu être réalisée pour les mélanges gazole/EMHV.

V.4.2.1. Influence de l'incorporation d'EMHV sur les teneurs en HC totaux

Il ne semble pas que l'incorporation d'EMHV ait une réelle influence sur les teneurs en HC totaux. En effet, il semble qu'il y ait une légère diminution des émissions de HC imbrûlés totaux en présence d'EMHV (Figure V.4-3) mais cette diminution est faible (et irrégulière) : au maximum de 7% sur l'intégralité des points de fonctionnement testés.

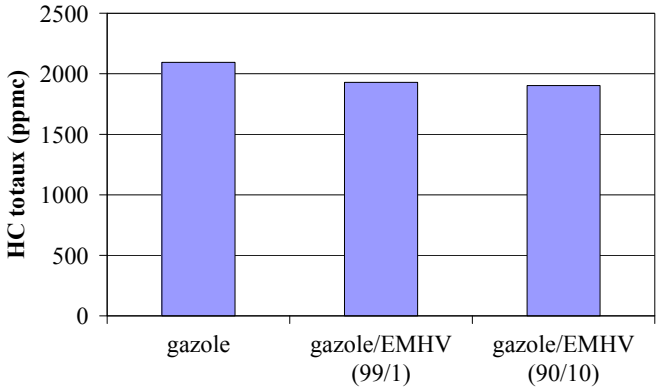


Figure V.4-3 : Influence de l'incorporation de 1% et 10% d'EMHV dans le carburant sur les émissions de HC totaux en entrée de circuit EGR (1500tr/min, Φ=0,73, PMI=3bar)

V.4.2.2. Influence de l'incorporation d'EMHV sur les teneurs en NO_X

Sur les points de fonctionnement testés, il ne semble pas qu'il y ait une influence de l'incorporation d'EMHV sur les émissions de NO_X (Figure V.4-4). Cependant, comme la présence d'EMHV semble entraîner un délai d'auto-inflammation légèrement plus court, accompagné d'une très légère baisse des émissions de HC imbrûlés, il se pourrait que dans certains cas, la présence d'EMHV accroisse les émissions de NO_X.

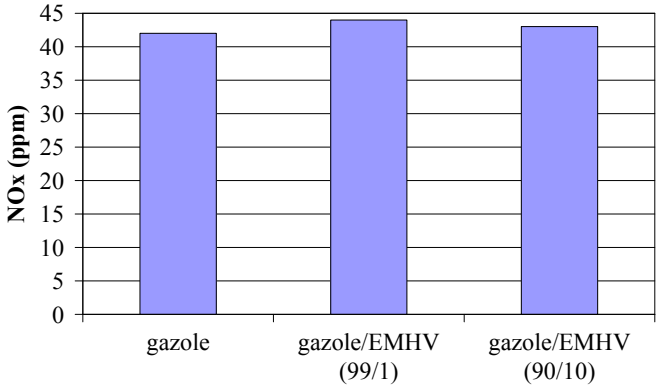


Figure V.4-4 : Influence de l'incorporation de 1% et 10% d'EMHV dans le carburant sur les émissions de NO_X en entrée de circuit EGR (1500tr/min, Φ=0,73, PMI=6bar)

V.4.2.3. Influence de l'incorporation d'EMHV sur les teneurs en CO

Pour ce qui est des teneurs en CO, il semblerait que l'incorporation d'EMHV puisse entraîner, pour certains points de fonctionnement, un très léger effet bénéfique : les teneurs en CO pouvant diminuer jusqu'à 5% avec une incorporation de 10% d'EMHV (Figure V.4-5).

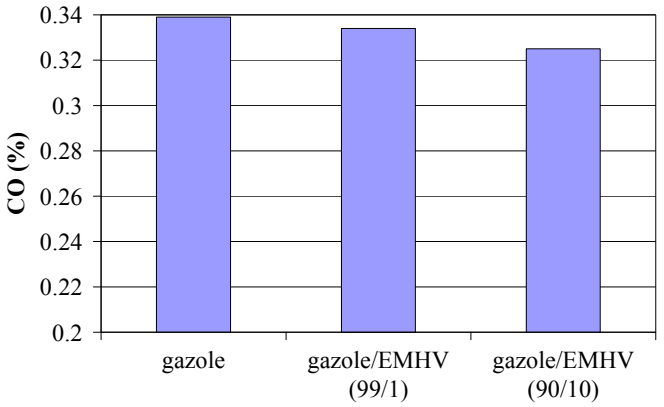


Figure V.4-5 : Influence de l'incorporation de 1% et 10% d'EMHV dans le carburant sur les émissions de CO en entrée de circuit EGR (1500tr/min, Φ=0,73, PMI=3bar)

V.4.2.4. Influence de l'incorporation d'EMHV sur les teneurs en HC C_1-C_9

L'incorporation d'EMHV n'entraîne qu'une faible diminution des teneurs en HC C_1-C_9 (variation < 8%) (Figure V.4-6), tout comme pour les teneurs en HC totaux. L'incorporation d'EMHV, pourtant de structure chimique particulière, ne semble pas réellement influencer les produits de réaction. Les hydrocarbures imbrûlés principaux sont donc quasi identiques en terme de structure et de quantité que ce soit avec ou sans incorporation d'EMHV.

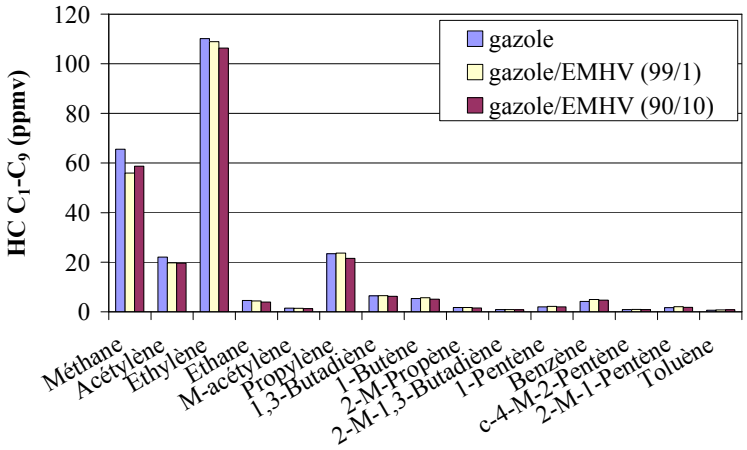


Figure V.4-6 : Influence de l'incorporation de 1% et 10% d'EMHV dans le carburant sur les émissions de HC C_1-C_9 en entrée de circuit EGR (1500tr/min, Φ=0,65, PMI=3bar)

V.4.2.5. Influence de l'incorporation d'EMHV sur les teneurs en aldéhydes/acétone

L'incorporation d'EMHV ne semble pas avoir d'influence ni sur les teneurs en aldéhydes autres que le formaldéhyde, ni sur l'acétone (Figure V.4-7). En effet, pour ces espèces, les variations sont inférieures à 10% et irrégulières, ce qui est probablement dû aux incertitudes de mesure. Par contre, il semblerait que la présence d'EMHV dans le carburant entraîne une diminution significative de la teneur en formaldéhyde (diminution jusqu'à 35%).

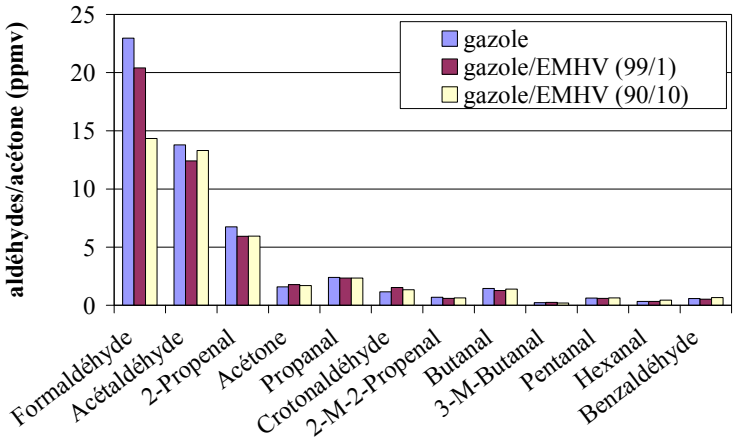


Figure V.4-7 : Influence de l'incorporation de 1% et 10% d'EMHV dans le carburant sur les émissions d'aldéhydes et d'acétone en entrée de circuit EGR (1500tr/min, Φ=0,65, PMI=3bar)

V.4.3. Récapitulatif de l'influence de l'incorporation d'EMHV

Ainsi l'incorporation de 1% et 10% d'EMHV dans le carburant n'entraîne pas de variation importante sur l'initiation de la combustion ni de la composition des gaz brûlés, mais par contre permet de rallonger significativement la durée de fin de combustion (pour une incorporation de 10%). En effet, la présence d'EMHV semble entraîner une légère diminution du délai d'auto-inflammation de la combustion principale, ainsi qu'une très légère diminution des HC totaux (maximum 7%) dont les HC C_1-C_9 (maximum 8%), du CO (maximum 5%) et du formaldéhyde (maximum 35%). Il ne semble pas qu'il y ait de réel impact de la présence d'EMHV sur les teneurs en NO_X, en acétone, ainsi que sur les aldéhydes autres que le formaldéhyde.

V.5. Conclusion

Si certaines espèces sont incorporées dans la formulation du gazole de base, l'initiation de la combustion peut s'en trouver modifiée, mais aussi la composition des gaz brûlés. Cependant, ces espèces n'ont pas toutes le même impact ni le même potentiel.

Concernant l'initiation de la flamme froide, l'incorporation de 10% de décaline, 10% de 1-octène, ou 10% de 1,7-octadiène n'a aucun effet ; par contre l'incorporation de 10% et 20% de butylal, 10% de cyclohexane, 10% de cyclohexène, 30% de décaline, et 1% et 10% d'EMHV entraîne une diminution du délai selon l'importance suivante :

avance $_{1\%\ EMHV}$ < avance $_{10\%\ butylal}$ = avance $_{20\%\ butylal}$ < avance $_{10\%\ EMHV}$ < avance $_{10\%\ cyclohexène}$ < avance $_{30\%\ décaline}$ < avance $_{10\%\ cyclohexane}$ < avance $_{10\%\ décaline}$

De même, les différentes espèces n'ont pas le même potentiel pour promouvoir l'initiation de la combustion principale et donc pour faire décroître le délai ; on peut alors, d'après les résultats précédents, les classer comme suit :

$\text{avance}_{1\%\ EMHV} < \text{avance}_{10\%\ EMHV} < \text{avance}_{10\%\ décaline} < \text{avance}_{10\%\ cyclohexène} < \text{avance}_{10\%\ butylal} = \text{avance}_{20\%\ butylal} < \text{avance}_{30\%\ décaline} < \text{avance}_{10\%\ 1\text{-octène}} = \text{avance}_{10\%\ 1,7\text{-octadiène}} < \text{avance}_{10\%\ cyclohexane}$

De plus, dans notre optique de contrôle de la composition des gaz EGR, l'incorporation de certaines espèces dans le carburant de base pourrait s'avérer utile puisque celles-ci permettent de faire varier la composition des gaz brûlés (voir page suivante Tableau V.5-1).

Tableau V.5-1 : Variation de la composition des gaz brûlés selon l'espèce incorporée et selon la teneur d'incorporation (valeurs établies sur l'intégralité des points étudiés) (/ : pas de données)

Espèces incorporées	HC totaux	NO_X	CO	HC C_1-C_9	aldéhydes et acétone	HAP
10% 1-octène	↘ -1,5%	↗ +20%	↘ -25%	CH4 : ↗ +27%max acétylène : ↗ +5% éthylène : ↗ +13%max benzène : ↗ +25% propylène : ↘ -50% max 1,3-butadiène : ↘ -50% max butène : ↘ -60% max 1-héxène : ↘ -64% max	↘ -11%	↘ -40%
10% 1,7-octadiène	↘ -4%	↗ +35%	↘ -30%	CH4 : ↗ +37%max acétylène : ↗ +6% éthylène : ↘ -13%max benzène : ↗ +30% propylène : ↘ -50% max 1,3-butadiène : ↘ -50% max butène : ↘ -60% max 1-héxène : ↘ -64% max	↘ -32%	↘ -40%
10% butylal	↘ -15% max	↗ +25% max	↘ -25% max	1500tr/min PMI=3bar : ↗ +10% 1500tr/min PMI=6bar : ↗ +18% 2000tr/min PMI=3bar : ↘ -8%	↘de -10% à -35%	↘ de -8% à -36%
20% butylal	↘ -27% max	↗ +50% max	↘ -40% max	/	/	/
10% cyclohexane	↘ -18% max	↗ +70% max	↘ -25% max	/	/	/
10% cyclohexène	↘ -25% max	↗ +45% max	↘ -20% max	/	/	/
10% décaline	↘ -8% max	↗ +8% max	↘ -13% max	/	/	/
30% décaline	↘ -25% max	↘ -40% max	↘ -40% max	/	/	/
1% EMHV	↘ -5% max	≈	↘ -1% max	↘ -5% max	↘ -15% max	/
10% EMHV	↘ -7% max	≈	↘ -5% max	↘ -8% max	CH_2O : ↘ -35% max	/

VI

Résultats : évolution de la composition des gaz brûlés et de leurs concentrations au sein du circuit EGR

Table des matières du chapitre VI

VI.1. Évolution de la composition des gaz et leurs teneurs au sein du circuit EGR 173

VI.1.1. Évolution de la teneur en HC imbrûlés totaux 174

VI.1.2. Évolution de la teneur en NO_X 174

VI.1.3. Évolution de la teneur en CO 175

VI.1.4. Évolution de la teneur en CO_2 et O_2 175

VI.1.5. Évolution de la composition en HC C_1-C_9 et leurs teneurs 176

VI.1.5.1. Évolution de la teneur en méthane 176

VI.1.5.2. Évolution de la teneur des principaux HC C_1-C_9 177

VI.1.5.3. Évolution de la teneur des autres HC C_1-C_9 177

VI.1.6. Évolution de la teneur en aldéhydes et cétones 178

VI.1.6.1. Évolution de la teneur en formaldéhyde 178

VI.1.6.2. Évolution des concentrations en acétaldéhyde et en 2-propenal 179

VI.1.6.3. Évolution des concentrations des autres aldéhydes 180

VI.1.6.4. Évolution de la concentration en acétone 181

VI.1.7. Évolution de la concentration en HAP 182

VI.1.7.1. Évolution de la concentration en naphtalène 182

VI.1.7.2. Évolution de la concentration en 1-méthyl-naphtalène et en 2-méthyl-naphtalène 183

VI.1.7.3. Évolution de la concentration en fluorène, phénanthrène, fluoranthène, et pyrène 184

VI.1.7.4. Évolution de la concentration de acénaphtylène, 2,3,5-triméthyl-naphtalène, anthracène, et de 1-méthyl-phénanthrène 186

VI.1.7.5. Évolution de la concentration de biphényl, acénaphtène, et de 2,6-diméthyl-naphtalène 186

VI.1.8. Récapitulatif de l'évolution de la composition des gaz EGR 187

VI.2. Influence de la température de régulation du circuit EGR sur l'évolution de la composition des gaz brûlés 188

VI.2.1. Impact sur l'évolution des HC imbrûlés totaux 189

VI.2.2. Impact sur l'évolution des NO_X 190

VI.2.3. Impact sur l'évolution de CO 191

VI.2.4. Impact sur l'évolution des teneurs en CO_2 et O_2 193

VI.2.5. Impact sur l'évolution de la teneur en aldéhydes et en cétones 194

VI.2.5.1. Impact sur l'évolution de la teneur en formaldéhyde 194

VI.2.5.2. Impact sur l'évolution des teneurs en acétaldéhyde et en 2-propenal 196

VI.2.5.3. Impact sur l'évolution des teneurs des autres aldéhydes détectés 198

VI.2.5.4. Impact sur l'évolution des teneurs en acétone 198

VI.2.6. Récapitulatif de l'influence de la température sur l'évolution de la composition des gaz EGR..... 200

VI.3. Conclusion 200

D'après les résultats présentés dans les deux chapitres précédents, la composition des gaz en entrée du circuit EGR est connue, de même que l'influence des paramètres de fonctionnement du moteur et du carburant sur cette composition. Cependant, du fait de la longueur du circuit EGR (1,7m de long) et du refroidissement des gaz EGR durant leur parcours entre l'échappement et l'admission du moteur, il est possible que la composition des gaz évolue le long du circuit EGR, c'est pourquoi nous avons étudié cet aspect.

Grâce au dispositif présenté dans la section III.1.2, un suivi de la composition des gaz brûlés a pu être réalisé le long du circuit EGR. Les espèces suivies sont, comme précédemment : les HC imbrûlés totaux, les NO_X, CO, CO_2, O_2, les HC C_1-C_9, les aldéhydes, l'acétone et les HAP.

Afin de suivre le plus précisément possible l'évolution de ces gaz, ceux-ci ont été prélevés à 4 localisations différentes du circuit (Figure III.1-5). La quatrième localisation "sortie circuit EGR" étant relativement proche de la sortie du circuit, il a été supposé que la composition analysée était celle des gaz EGR à leur entrée dans le plénum. Connaissant le débit d'air frais et le taux d'EGR, il a alors été possible de calculer, par approximation de la composition de l'air frais entrant (Annexe V), la composition des gaz réellement admis au sein de la chambre du moteur, cette composition est nommée "composition admission".

VI.1. Évolution de la composition des gaz et leurs teneurs au sein du circuit EGR

L'évolution de la composition des gaz EGR et de leurs teneurs dans le circuit a d'abord été étudiée sans variation de la température de régulation des échangeurs. Toutes les mesures ont ainsi été réalisées avec une température de gaz en sortie des échangeurs régulée à 70°C, qui est notre température de référence afin que, quel que soit le point de fonctionnement du moteur ou le carburant testé, il n'y ait pas d'influence d'un changement de température sur cette évolution.

Tableau VI.1-1 : Conditions de fonctionnement du moteur

Régime moteur (tr/min)	PMI (bar)	P_{rail} (bar)	Phasage injections	Richesse
1500	3	600	AVI1 = 25°V AVI2 = 55°V	0,5
				0,65
				0,73
				0,8
	6	1200	AVI1 = 18°V AVI2 = 60°V AVI3 = 90°V	0,5
				0,65
				0,73
				0,8
2000	3	1000	AVI1 = 25°V AVI2 = 60°V	0,5
				0,65
				0,73
				0,8

Dans ce cas-ci, les points de fonctionnement étudiés sont ceux présentés dans le Tableau VI.1-1 et ont été réalisés avec 8 carburants différents : le gazole EN590, les mélanges gazole/1-octène (90/10), gazole/1,7-octadiène (90/10), gazole/butylal (90/10), gazole/butylal (80/20), gazole/décaline (90/10), gazole/cyclohexane (90/10), gazole/cyclohexène (90/10). Cette évolution a été étudiée pour de nombreux points de fonctionnement afin de généraliser ou non ladite évolution. Le "profil moyenné" représente ainsi le profil d'évolution moyen obtenu sur l'intégralité de nos résultats (variation du point de fonctionnement et de la formulation du carburant), le "profil maximal" représente l'évolution de la teneur maximale à l'échappement d'une espèce donnée le long du circuit EGR, et le "profil minimal" lorsqu'il s'agit de la teneur minimale mesurée à l'échappement pour l'espèce en question. Toutes les évolutions de concentration des espèces le long de la ligne EGR ont été comparées aux profils maximal et minimal afin de valider que ces deux profils de référence encadraient bien la totalité des résultats.

VI.1.1. Évolution de la teneur en HC imbrûlés totaux

La teneur en HC imbrûlés totaux évolue fortement le long du circuit EGR. Plus les gaz avancent dans le circuit, et plus la teneur en HC totaux est faible (Figure VI.1-1). La diminution de la concentration est de l'ordre de 14% entre l'échappement et la sortie du circuit EGR (de l'ordre de 7% entre l'entrée et la sortie du circuit EGR). Cette diminution pourrait s'expliquer par le fait que les imbrûlés les plus lourds se condensent le long de la paroi du circuit EGR, et que certains HC légers sont adsorbés sur les suies formées. Ce phénomène pourrait ainsi expliquer le fort encrassement de la ligne EGR et des échangeurs (qu'il fallait changer plusieurs fois par semaine selon les points de fonctionnement).

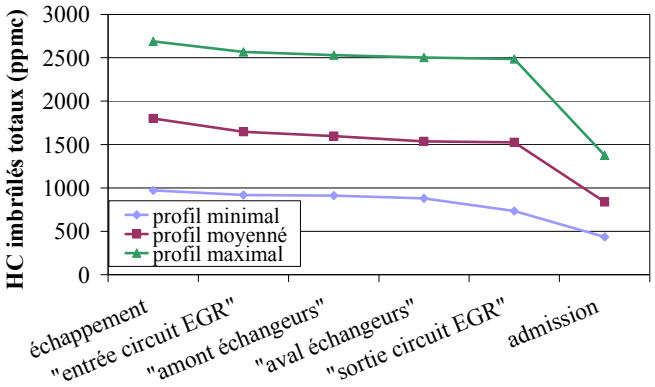


Figure VI.1-1 : Évolution des concentrations en HC imbrûlés totaux le long du circuit EGR (profils établis à partir de tous les points de fonctionnement)

VI.1.2. Évolution de la teneur en NO_X

La concentration en NO_X évolue légèrement le long du circuit EGR. La concentration en NO_X a tendance à augmenter le long du circuit EGR (Figure VI.1-2). Pour le cas des faibles concentrations (< 30ppm), la concentration augmente d'environ 20% entre l'échappement et l'entrée du circuit EGR,

mais ne varie pas au sein du circuit EGR, tandis que pour les valeurs plus élevées (entre 30 et 60ppm), la concentration augmente de l'ordre de 23% entre l'échappement et l'entrée du circuit EGR puis de l'ordre de 10% dans le circuit EGR.

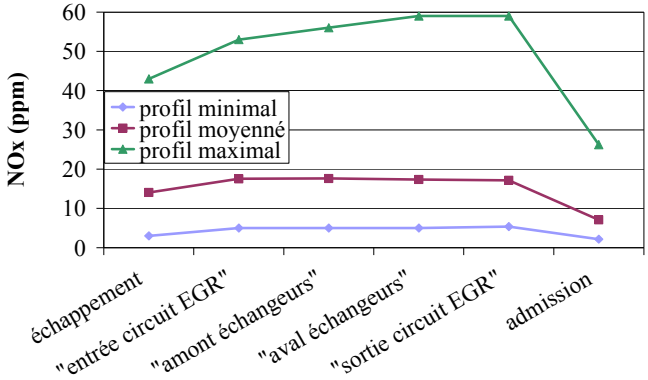


Figure VI.1-2 : Évolution des concentrations en NO_X le long du circuit EGR (profils établis à partir de tous les points de fonctionnement)

VI.1.3. Évolution de la teneur en CO

D'après les essais réalisés, il n'y a pas de variation visible de la concentration en CO le long du circuit EGR (Figure VI.1-3). Cependant, il est intéressant de noter que la concentration de CO augmente entre l'échappement et l'entrée du circuit EGR de l'ordre de 5%. Cette teneur plus élevée dans le circuit EGR pourrait provenir d'une oxydation des hydrocarbures se prolongeant jusqu'à la première vanne d'entrée dans le circuit EGR (ce qui expliquerait, par la suite, la diminution de la teneur en O_2 et l'augmentation de la teneur en CO_2).

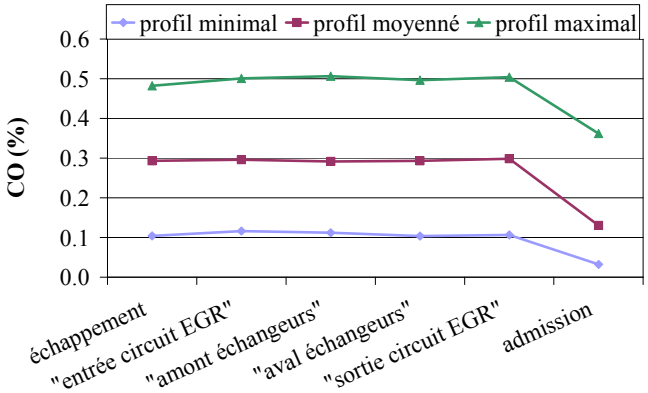


Figure VI.1-3 : Évolution des concentrations en CO le long du circuit EGR (profils établis à partir de tous les points de fonctionnement)

VI.1.4. Évolution de la teneur en CO_2 et O_2

Bien que CO_2 et O_2 ne soient pas des polluants, il est intéressant de connaître leur évolution afin de connaître leur teneur à l'admission. En effet, une diminution de l'oxygène le long du circuit entraîne une diminution de la teneur en oxygène disponible à l'admission.

Les teneurs en CO_2 et en O_2 évoluent toujours de la même manière le long du circuit EGR (Figure VI.1-4). Ainsi, la concentration en CO_2 augmente très légèrement (variation d'environ 2%)

entre l'échappement et l'entrée du circuit EGR, puis reste constante. Tandis que la concentration en O_2 diminue très légèrement (variation d'environ 1,5%) entre l'échappement et l'entrée du circuit EGR, puis reste constante. Ces légères variations combinées avec l'augmentation du CO en entrée du circuit EGR pourraient être expliquées par une continuation de l'oxydation des hydrocarbures jusqu'à la première vanne EGR.

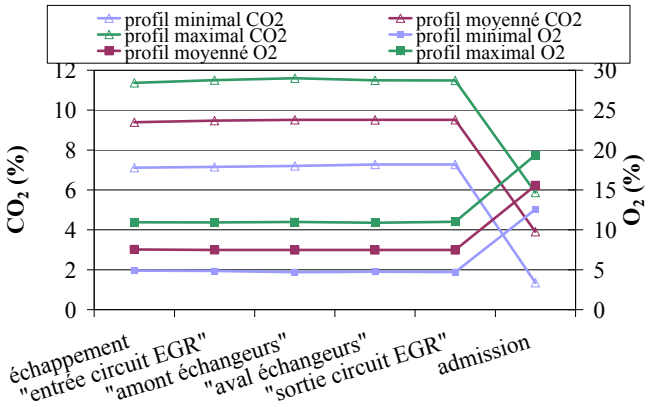


Figure VI.1-4 : Évolution des concentrations en CO_2 et O_2 le long du circuit EGR (profils établis à partir de tous les points de fonctionnement)

VI.1.5. Évolution de la composition en HC C_1-C_9 et leurs teneurs

Seules 33 espèces détectées de type HC C_1-C_9 ont des concentrations supérieures à 0,2ppmv. Ainsi, seules les évolutions de ces espèces sont présentées puisque les autres ont des concentrations inférieures au seuil de quantification. Le long du circuit EGR, l'évolution des concentrations diffère selon l'espèce étudiée. Les profils d'évolution se font alors espèce par espèce.

VI.1.5.1. Évolution de la teneur en méthane

Le méthane est la seule espèce de type HC C_1-C_9 dont la concentration augmente le long du circuit EGR (Figure VI.1-5). La concentration en méthane augmente de 1% à 27% entre l'entrée et la sortie du circuit EGR selon le point de fonctionnement du moteur. Cette augmentation de la teneur en méthane pourrait provenir d'une fragmentation de certains HC imbrûlés dans la ligne EGR.

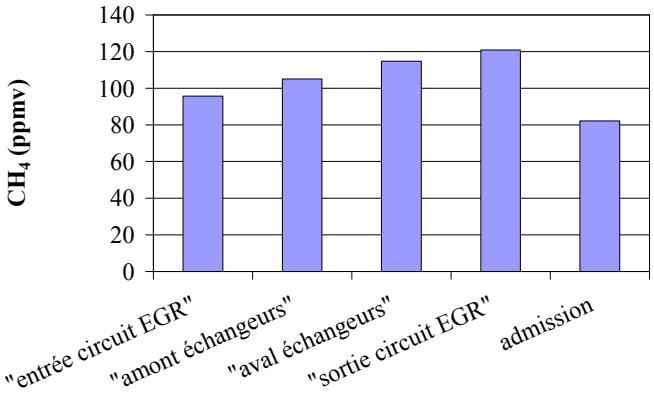


Figure VI.1-5 : Évolution des concentrations en CH_4 le long du circuit EGR (Gazole, Φ=0,73, PMI=6bar, N=1500tr/min)

VI.1.5.2. Évolution de la teneur des principaux HC C_1-C_9

Sur les 33 espèces détectées de type C_1-C_9, il y en a 13 dont la concentration diminue entre l'entrée et la sortie du circuit EGR : acétylène, éthylène, éthane, méthyl-acétylène, propylène, propane, 1,3-butadiène, 1-butène, 2-méthyl-propène, 1-pentène, benzène, 1-hexène, et toluène (Figure VI.1-6). Selon les espèces et les points de fonctionnement moteur, leur concentration diminue de 15% à 30% entre l'entrée et la sortie du circuit EGR. Cette diminution de la teneur de certains HC légers provient certainement de la dégradation en espèces hydrocarbonées plus simples, ce qui est à mettre en parallèle avec l'augmentation de la teneur en méthane le long du circuit EGR, ou alors provient d'une agglomération avec des HAP pour former des suies le long du circuit EGR. D'ailleurs, nous avons réalisé des mesures de suies le long du circuit EGR qui nous ont permis de constater que la taille des agglomérats est de plus en plus importante en se rapprochant de l'admission.

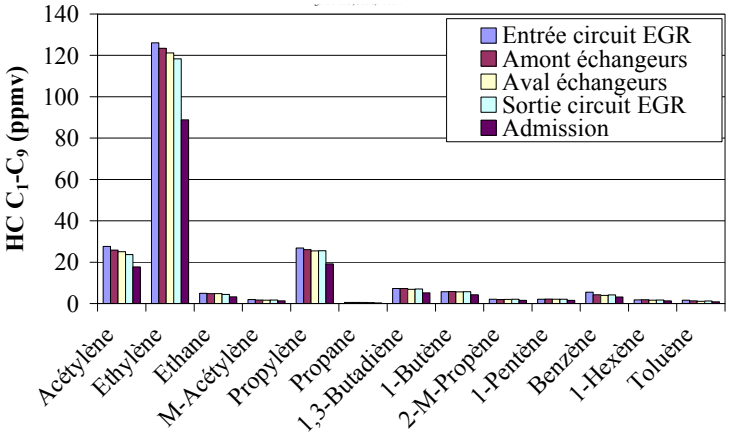


Figure VI.1-6 : Évolution des concentrations en acétylène, éthylène, éthane, méthyl-acétylène, propylène, propane, 1,3-butadiène, 1-butène, 2-méthyl-propène, 1-pentène, benzène, 1-hexène, et toluène, le long du circuit EGR (Gazole, Φ=0,73, PMI=3bar, N=1500tr/min)

VI.1.5.3. Évolution de la teneur des autres HC C_1-C_9

Les 19 espèces restantes détectées sont : trans-2-butène, cis-2-butène, butane, 2-méthyl-1,3-butadiène, 3-méthyl-1-butène, trans-2-pentène, 2-méthyl-1-butène, cis-2-pentène, cyclohexène, 1-méthyl-cyclopentène, cis-4-méthyl-2-pentène, trans-4-méthyl-2-pentène, cis-3-hexène, 3,3-diméthyl-1-butène, 2-méthyl-1-pentène, éthyl-benzène, méta & para-xylène, nonane, et 3-méthyl-octane. Globalement, les concentrations de ces espèces diminuent aussi le long du circuit EGR, mais les valeurs sont très faibles et les variations irrégulières (Figure VI.1-7).

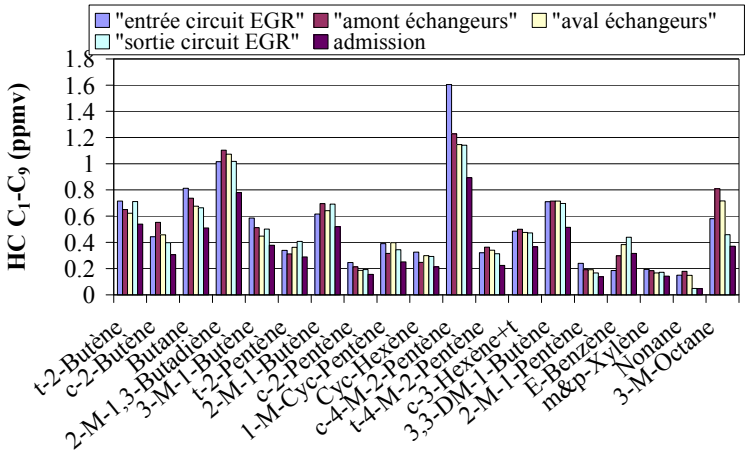


Figure VI.1-7 : Évolution des concentrations en : trans-2-butène, cis-2-butène, butane, 2-méthyl-1,3-butadiène, 3-méthyl-1-butène, trans-2-pentène, 2-méthyl-1-butène, cis-2-pentène, cyclohexène, 1-méthyl-cyclopentène, cis-4-méthyl-2-pentène, trans-4-méthyl-2-pentène, cis-3-hexène, 3,3-diméthyl-1-butène, 2-méthyl-1-pentène, éthyl-benzène, méta & para-xylène, nonane, et 3-méthyl-octane, le long du circuit EGR (Gazole, Φ=0,73, PMI=3bar, N=1500tr/min)

VI.1.6. Évolution de la teneur en aldéhydes et cétones

La teneur totale en aldéhydes diminue fortement le long du circuit EGR (Figure VI.1-8) : variation de l'ordre de 30% entre l'admission des gaz dans le circuit EGR et la fin dudit circuit. Cependant, seule la concentration de certains aldéhydes varie.

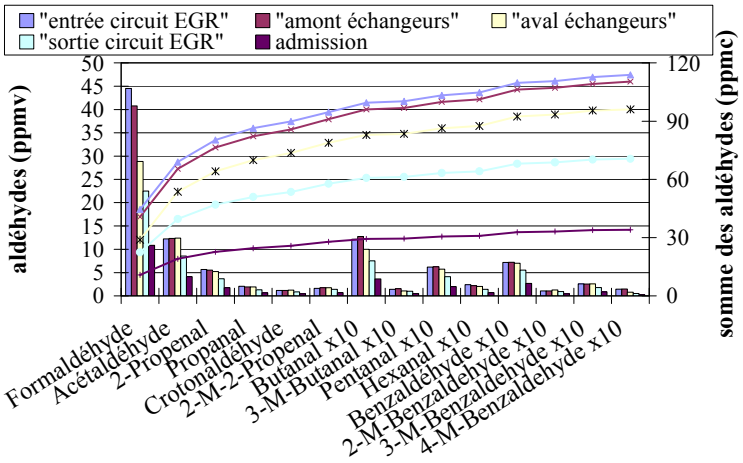


Figure VI.1-8 : Évolution de la concentration en aldéhydes (histogrammes), ainsi que de la teneur totale en aldéhydes (courbes), le long du circuit EGR (Gazole, Φ=0,73, PMI=6bar, N=1500tr/min)

VI.1.6.1. Évolution de la teneur en formaldéhyde

Le formaldéhyde est l'aldéhyde principal dans les gaz EGR. Cette espèce est mesurée en teneur similaire à celle du méthane à l'entrée du circuit EGR. Cependant, la quantité de formaldéhyde diminue fortement le long du circuit EGR (Figure VI.1-9). Cette diminution est de 12% à 52%, selon le point de fonctionnement et le carburant utilisé, entre l'entrée et la sortie du circuit EGR. Cette diminution importante de la quantité de formaldéhyde en présence peut être expliquée par la forte réactivité de cette espèce, grâce à la présence du groupement carbonylé. Cette réactivité pourrait se

manifester soit par des réactions avec d'autres aldéhydes (de type Réaction VI.1-1), par une trimérisation du formaldéhyde (Réaction VI.1-2) ou encore par la formation d'hydrates (Réaction VI.1-3). Cependant, ceci ne reste que des hypothèses puisqu'il était impossible de détecter de telles espèces.

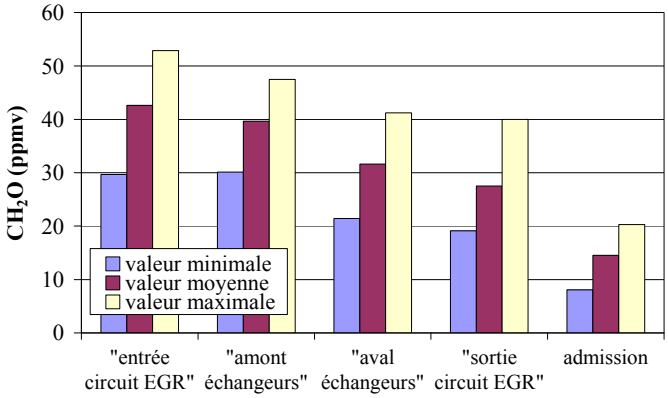
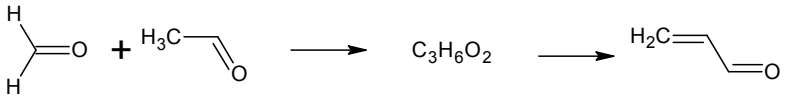
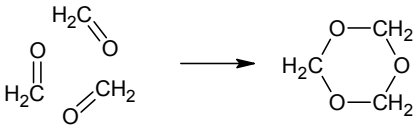


Figure VI.1-9 : Évolution des concentrations en formaldéhyde le long du circuit EGR (valeurs établies avec tous les points de fonctionnement testés)

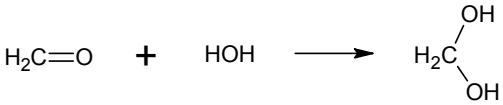
Réaction VI.1-1 : Formation de 2-propenal à partir de formaldéhyde et d'acétaldéhyde [105] :



Réaction VI.1-2 : Formation de trioxane à partir de 3 molécules de formaldéhyde [105] :



Réaction VI.1-3 : Formation d'hydrate de formaldéhyde [105] :



VI.1.6.2. Évolution des concentrations en acétaldéhyde et en 2-propenal

Les variations des teneurs d'acétaldéhyde et de 2-propenal sont elles aussi significatives. La concentration d'acétaldéhyde diminue de 9% à 47%, selon le point de fonctionnement moteur, entre l'entrée et la sortie du circuit EGR (Figure VI.1-10). La concentration de 2-propenal diminue (Figure VI.1-11), quant à elle, de 3% à 50%. En fait, la variation de ces deux espèces est quasi nulle avant le passage dans les échangeurs, ce n'est qu'ensuite que la diminution est radicale. L'eau présente dans les gaz peut se condenser au sein des échangeurs, et il semblerait que la décroissance de la concentration en acétaldéhyde et en 2-propenal soit liée à l'absorption de ces espèces dans l'eau (Réaction VI.1-4).

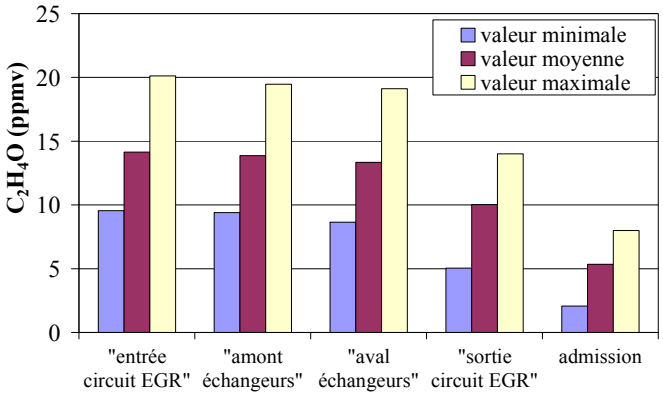


Figure VI.1-10 : Évolution de la concentration en acétaldéhyde le long du circuit EGR (valeurs établies avec tous les points de fonctionnement testés)

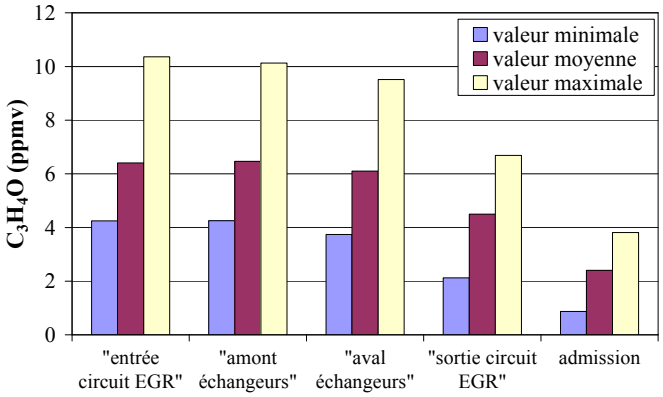
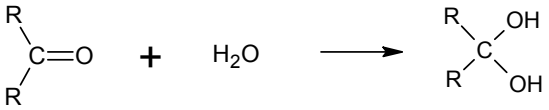


Figure VI.1-11 : Évolution de la concentration en 2-propenal le long du circuit EGR (valeurs établies avec tous les points de fonctionnement testés)

Réaction VI.1-4 : Réaction eau/aldéhyde [104] :



VI.1.6.3. Évolution des concentrations des autres aldéhydes

Les autres aldéhydes détectés : propanal, crotonaldéhyde, 2-méthyl-propenal, butanal, 3-méthal-butanal, pentanal, hexanal, benzaldéhyde, 2-méthyl-benzaldéhyde, 3-méthyl-benzaldéhyde, et 4-méthyl-benzaldéhyde, ont aussi des concentrations qui ont tendance à diminuer surtout après le passage de ces gaz dans les échangeurs, diminution de 10% à 30% entre la sortie des échangeurs et la sortie du circuit EGR (Figure VI.1-12). Il y a aussi une légère variation en amont des échangeurs mais qui semble provenir de l'incertitude de mesure du fait des faibles valeurs détectées. Il semble ainsi que les variations pour les concentrations de ces aldéhydes soient imputables à l'absorption des aldéhydes dans l'eau comme pour l'acétaldéhyde et le 2-propenal.

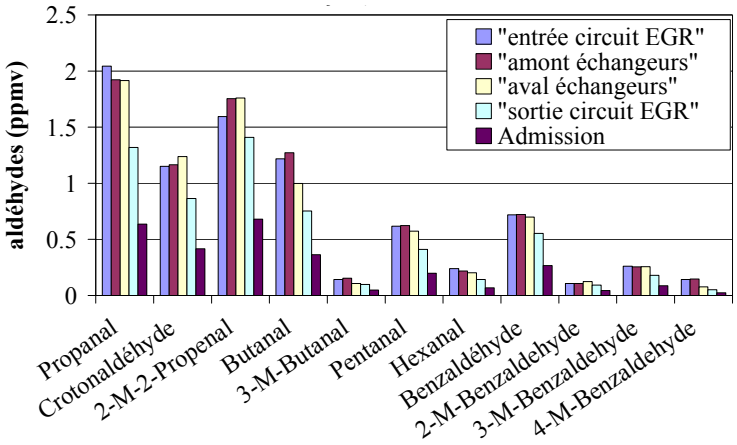


Figure VI.1-12 : Évolution de la concentration de propanal, crotonaldéhyde, 2-méthyl-propenal, butanal, 3-méthal-butanal, pentanal, hexanal, benzaldéhyde, 2-méthyl-benzaldéhyde, 3-méthyl-benzaldéhyde, et de 4-méthyl-benzaldéhyde le long du circuit EGR (valeurs établies avec tous les points de fonctionnement testés)

VI.1.6.4. Évolution de la concentration en acétone

L'acétone est la seule cétone détectée, mais c'est aussi l'une des seules espèces hydrocarbonées dont la concentration augmente au fil du circuit EGR. En effet, plus les gaz sont près de l'admission et plus il y a de molécules d'acétone présentes (Figure VI.1-13). La concentration en acétone augmente jusqu'à 190% entre l'entrée et la sortie du circuit EGR (avec une moyenne de variation de l'ordre de 100%). Cependant, même si cette augmentation est élevée, cette valeur est à relativiser puisque les teneurs en acétone sont relativement faibles (de l'ordre du ppmv). De plus cette augmentation ne semble pas avoir de justification liée à la chimie, à part peut-être via la Réaction VI.1-5 [104].

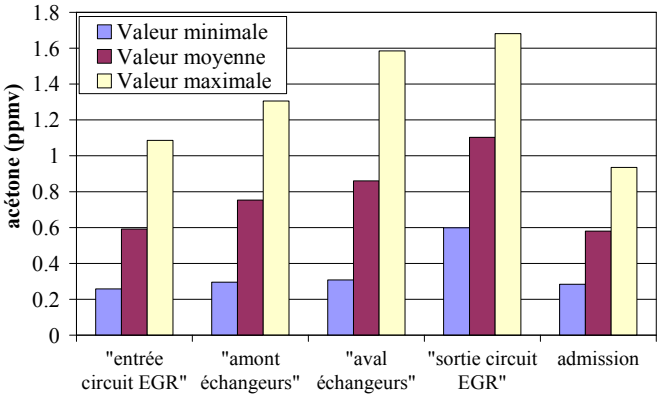
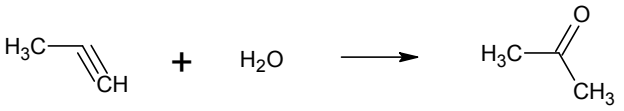


Figure VI.1-13 : Évolution de la concentration en acétone le long du circuit EGR (valeurs établies avec tous les points de fonctionnement testés)

Réaction VI.1-5 : Formation de l'acétone par réaction de méthyl-acétylène avec H_2O



VI.1.7. Évolution de la concentration en HAP

De manière globale, la concentration totale des HAP a tendance à diminuer (Figure VI.1-14), environ 30% de diminution entre la concentration totale en entrée et en sortie du circuit EGR, probablement parce que les aromatiques se condensent le long de la paroi afin de former des aromatiques beaucoup plus complexes, voire des suies. En effet, il y a de plus en plus de suies le long de la paroi au fil du circuit EGR, ce phénomène pourrait donc provenir originellement d'une agglomération de certains HAP. Cependant, certaines espèces, telles que fluorène, phénanthrène, fluoranthène, pyrène, ont des concentrations qui augmentent au fil du circuit EGR.

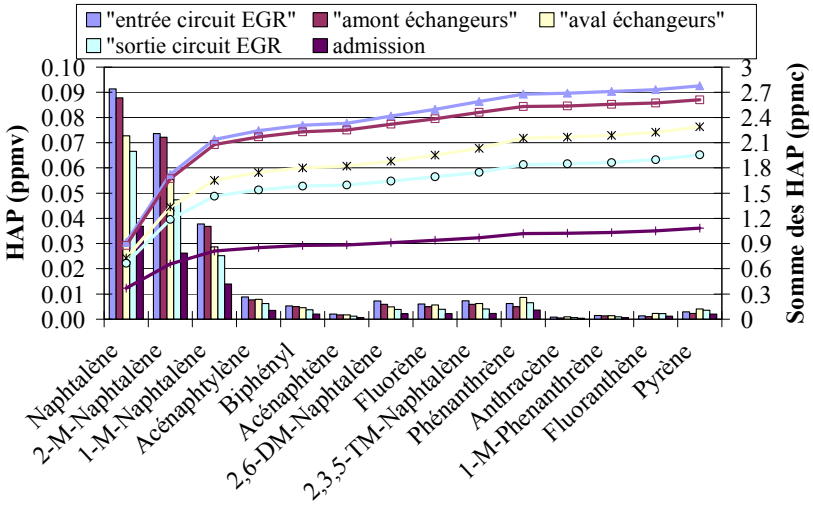


Figure VI.1-14 : Évolution de la concentration des HAP (histogrammes), ainsi que de la teneur totale en HAP (courbes), le long du circuit EGR (Gazole, Φ=0,73, PMI=3bar, N=1500tr/min)

VI.1.7.1. Évolution de la concentration en naphtalène

Le naphtalène est la molécule poly-aromatique la plus abondante dans les gaz EGR. Quel que soit le point de fonctionnement moteur, l'évolution dans le circuit est la même : la concentration évolue peu avant le passage des gaz dans les échangeurs (variation inférieure à 4%), mais ensuite il y a une forte décroissante de la concentration en naphtalène (décroissance de 6% à 58%, selon les points de fonctionnement, entre la sortie des échangeurs et la fin du circuit EGR) (Figure VI.1-15).

Cette décroissance de la concentration de naphtalène lors du passage des gaz dans les échangeurs et lors de la suite du parcours pourrait révéler une condensation des molécules poly-aromatiques légères en molécules cycliques beaucoup plus complexes. De plus, cette décroissance après le passage des échangeurs peut être liée au gradient de température régnant dans les échangeurs propice à la condensation des gaz ainsi qu'au phénomène d'agglomération.

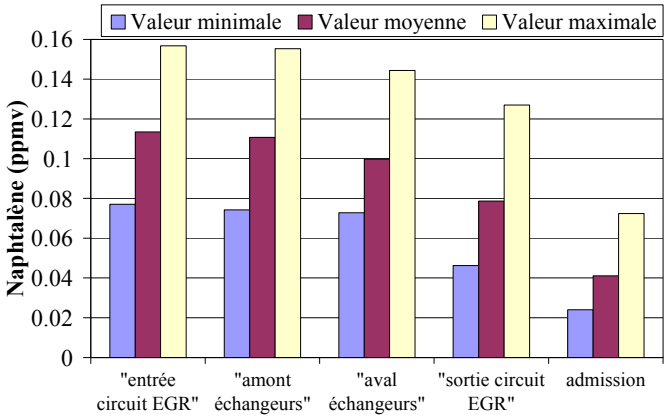


Figure VI.1-15 : Évolution de la concentration en naphtalène le long du circuit EGR (valeurs établies sur l'intégralité des mesures)

VI.1.7.2. Évolution de la concentration en 1-méthyl-naphtalène et en 2-méthyl-naphtalène

L'analyse de l'évolution de la concentration en 1-méthyl-naphtalène (Figure VI.1-16) et en 2-méthyl-naphtalène (Figure VI.1-17) montre le même phénomène que pour la concentration de naphtalène. En effet, la concentration de ces deux molécules varie peu avant le passage des gaz dans les échangeurs (variation < 5%) mais ensuite la concentration diminue fortement (variation de 6% à 45% pour le 1-méthyl-naphtalène et de 7% à 47% pour le 2-méthyl-naphtalène). Cette décroissance pourrait être justifiée par les mêmes explications que celles avancées au paragraphe précédent.

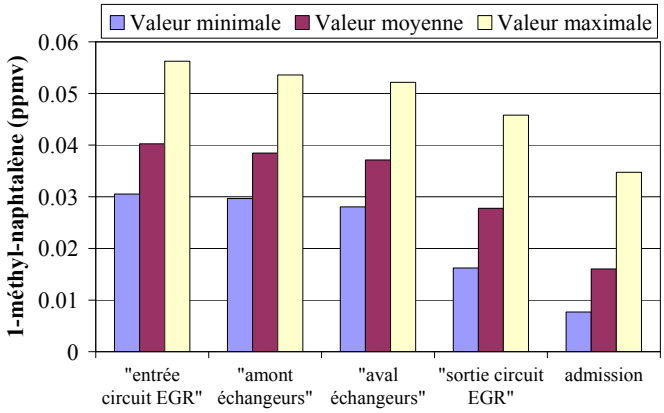


Figure VI.1-16 : Évolution de la concentration en 1-méthyl-naphtalène le long du circuit EGR (valeurs établies sur l'intégralité des mesures)

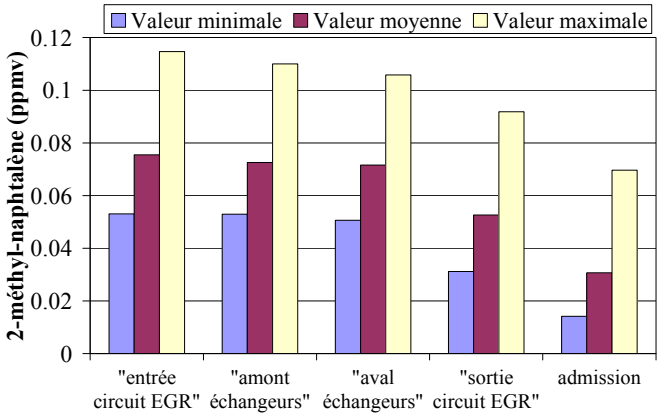


Figure VI.1-17 : Évolution de la concentration en 2-méthyl-naphtalène le long du circuit EGR (valeurs établies sur l'intégralité des mesures)

VI.1.7.3. Évolution de la concentration en fluorène, phénanthrène, fluoranthène, et pyrène

La concentration de fluorène, phénanthrène, fluoranthène, et de pyrène évolue fortement au sein du circuit EGR. En effet, la concentration de ces espèces a tendance à diminuer dans la partie du circuit EGR en amont des échangeurs (diminution de l'ordre de 15% pour le fluorène, le fluoranthène, et le pyrène, et de l'ordre de 25% pour le phénanthrène), puis cette concentration augmente fortement lors du passage des gaz dans les échangeurs (augmentation de 35% à 60% selon le point de fonctionnement et l'espèce considérée), et celle-ci diminue de nouveau dans la suite du circuit (diminution de l'ordre de 10% à 30%) (Figure VI.1-18).

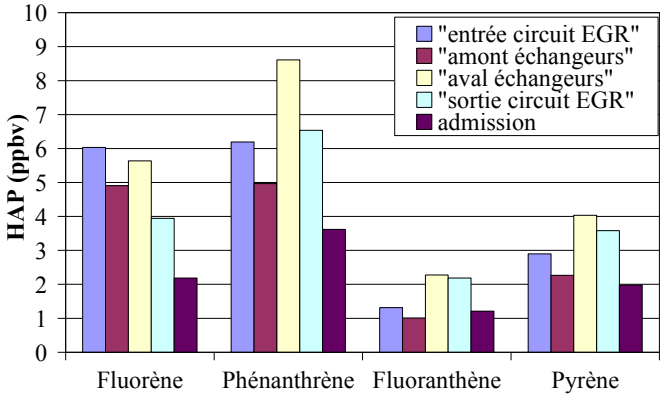
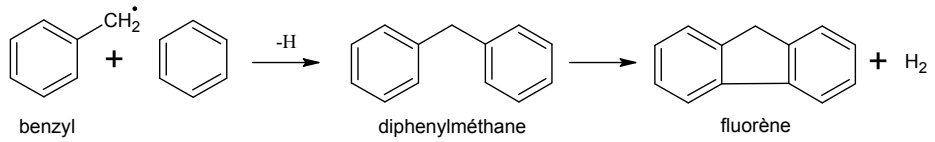


Figure VI.1-18 : Évolution de la concentration de fluorène, phénanthrène, fluoranthène, et de pyrène le long du circuit EGR (Gazole EN590, Φ=0,73, N=1500tr/min, et PMI=3bar)

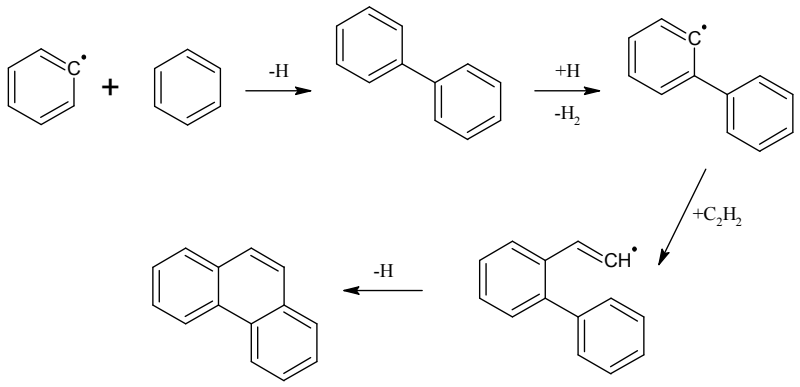
Cette augmentation de la concentration de ces espèces lors du passage dans les échangeurs est à mettre en parallèle avec la décroissance de la concentration de naphtalène, de 1-méthyl-naphtalène, et de 2-méthyl-naphtalène. En effet, il semblerait que cette augmentation provienne de conditions favorables à l'agglomération de certaines molécules cycliques pour former des HAP plus complexes à travers, par exemple, les 5 mécanismes réactionnels suivants : Mécanisme VI.1-1 (formation du fluorène grâce à un benzyle et au benzène), Mécanisme VI.1-2 (formation du phénanthrène grâce à un

phényle et au benzène), Mécanisme VI.1-3 (formation du fluoranthène à partir du naphtalène et d'un phényle), Mécanisme VI.1-4 (formation du pyrène à partir de naphtyle), et Mécanisme VI.1-5 (formation du pyrène à partir du phénanthrène). La diminution de leur teneur à la fin du circuit EGR pourrait, quant à elle, être due à une disparition de ces HAP formés en agglomérats plus complexes de type particules de suies.

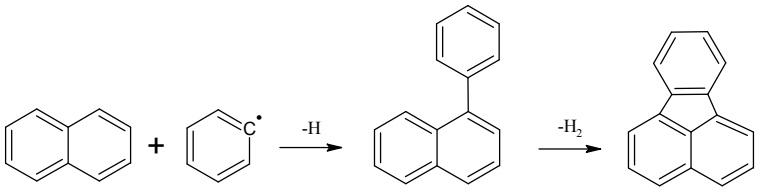
Mécanisme VI.1-1 : Mécanisme de formation du fluorène [112] :



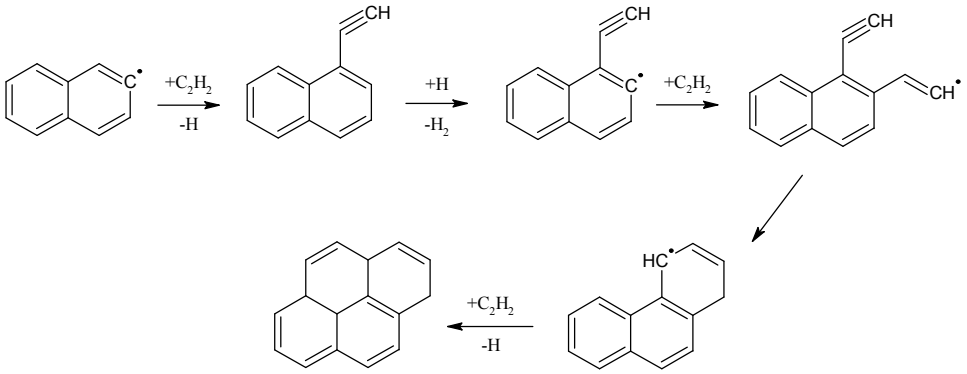
Mécanisme VI.1-2 : Mécanisme de formation du phénanthrène [110] :



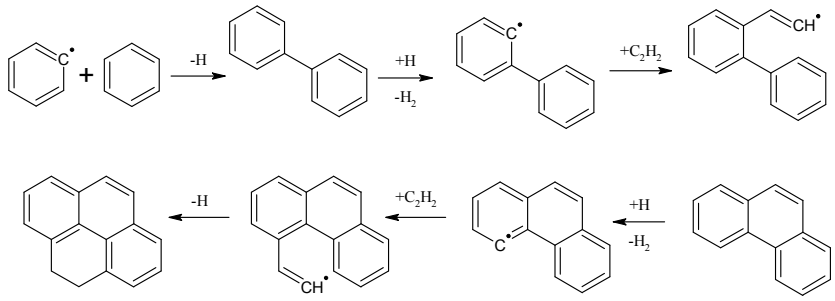
Mécanisme VI.1-3 : Mécanisme de formation du fluoranthène [112;113] :



Mécanisme VI.1-4 : Mécanisme de formation du pyrène [109] :



Mécanisme VI.1-5 : Mécanisme de formation du pyrène [110] :



VI.1.7.4. Évolution de la concentration de acénaphtylène, 2,3,5-triméthyl-naphtalène, anthracène, et de 1-méthyl-phénanthrène

Ces quatre espèces : acénaphtylène, 2,3,5-triméthyl-naphtalène, anthracène, et 1-méthyl-phénanthrène sont des espèces qui ont des concentrations qui évoluent comme les concentrations de fluorène, phénanthrène, fluoranthène, et pyrène. Ainsi, la concentration de ces quatre espèces diminue avant le passage des gaz dans les échangeurs (de 15% à 25%), puis augmente dans les échangeurs (de l'ordre de 10%), puis diminue de nouveau (Figure VI.1-19). L'augmentation de la concentration de ces espèces dans les échangeurs pourrait, elle aussi, provenir de l'agglomération de molécules cycliques simples du fait du fort gradient de température subit par ces molécules. Cependant, peu d'études ont été réalisées sur le sujet et aucune ne peut venir corroborer notre hypothèse.

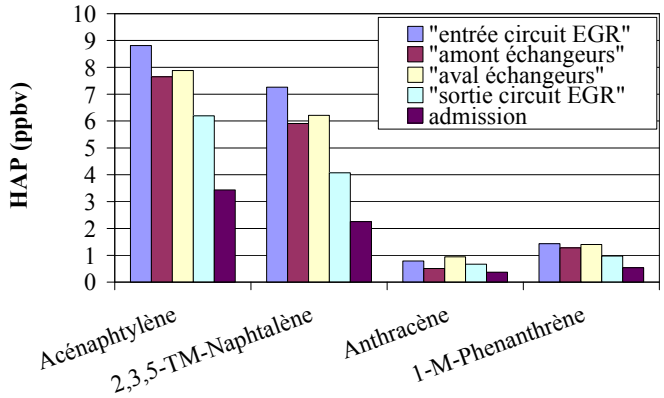


Figure VI.1-19 : Évolution de la concentration de acénaphtylène, 2,3,5-triméthyl-naphtalène, anthracène, et de 1-méthyl-phénanthrène, le long du circuit EGR (Gazole EN590, Φ=0,73, N=1500tr/min, et PMI=3bar)

VI.1.7.5. Évolution de la concentration de biphényl, acénaphtène, et de 2,6-diméthyl-naphtalène

Les concentrations des trois HAP détectés restant (biphényl, acénaphtène, et 2,6-diméthyl-naphtalène) diminuent tout au long du circuit EGR (diminution de 20% à 45%, entre l'entrée et la sortie du circuit EGR) (Figure VI.1-20). Ces espèces contenant soit des groupements

méthyliques, soit des liaisons simples entre les cycles, seraient plus propices à la chimie réactionnelle entraînant leur disparition au profit de molécules plus simples ou plus complexes.

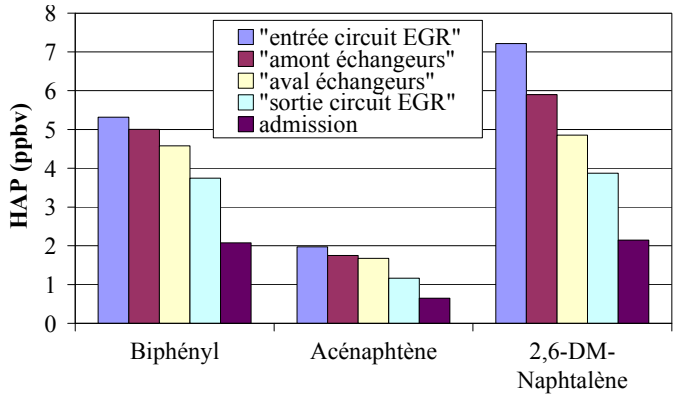


Figure VI.1-20 : Évolution de la concentration de biphényl, acénaphtène, et de 2,6-diméthyl-napthalène, le long du circuit EGR (Gazole EN590, Φ=0,73, N=1500tr/min, et PMI=3bar)

VI.1.8. Récapitulatif de l'évolution de la composition des gaz EGR

L'étude de l'évolution des gaz dans le circuit EGR ne s'est pas avérée inutile. En effet, les gaz brûlés évoluent entre l'échappement et leur réadmission. Ce suivi des différentes espèces composantes des gaz brûlés recyclés nous a permis de mieux appréhender les phénomènes qui ont lieu au sein du circuit EGR. De plus, cette étude nous a permis de constater qu'il n'y a pas de création ni de disparition totale de certaines espèces mais plutôt une évolution des fractions molaires de chaque espèce (Tableau VI.1-2) qui met en avant une fragmentation des hydrocarbures imbrûlés en espèces plus légères et moins complexes (type CH_4) mais aussi une agglomération en HAP complexes ainsi qu'une adsorption sur les particules de suies.

Tableau VI.1-2 : Évolution des fractions molaires moyennes de chaque espèce entre l'entrée et la sortie du circuit EGR (moyennes établies sur l'intégralité des valeurs obtenues)

Espèces	NO_X (ppm)	CO (%)	CO_2 (%)	O_2 (%)	CH_4 (ppmv)	Autres HC C_1-C_9 HC non oxygénés (ppmc)
Évolution de la concentration	17,1 ≈ 17,4	0,293≈0,296	9,392 ↗ 9,510	7,547 ↘ 7,471	95 ↗ 121	548,05 ↘ 486,75

Espèces	CH_2O (ppmv)	C_2H_4O (ppmv)	C_3H_4O (ppmv)	C_3H_6O (ppmv)	Autres aldéhydes et cétones (ppmc)
Évolution de la concentration	42,6 ↘ 27,5	14,1 ↘ 10,0	6,4 ↘ 4,5	0,6 ↗ 1,1	42,2 ↘ 30,9

Espèces	$C_{10}H_8$ (ppmv)	$C_{11}H_{10}$ (ppmv)	$C_{14}H_{10}$ (ppbv)	$C_{16}H_{10}$ (ppbv)	Autres HAP (ppbc)
Évolution de la concentration	0,113 ↘ 0,080	0,116 ↘ 0,081	6,3 ↗ 8,0	3,9 ↗ 6,1	406 ≈ 389

La composition des gaz évoluant fortement entre l'entrée et la sortie du circuit EGR et cette variation étant principalement due à des mécanismes de fragmentation et d'agglomération, nous nous sommes demandés si la température régnant au sein du circuit EGR avait une influence. La section suivante présente ainsi l'effet de la température sur l'évolution de la composition des gaz brûlés recyclés.

VI.2. Influence de la température de régulation du circuit EGR sur l'évolution de la composition des gaz brûlés

Comme montré dans la section III.1.1.2, les échangeurs sont régulés en température grâce à de l'eau moteur (90°C) et grâce à de l'eau adoucie (45°C). En modifiant le débit de ces liquides, la température des gaz en sortie de circuit EGR va pouvoir varier, offrant ainsi un panel assez large de températures. La température des gaz en sortie du second échangeur peut alors varier entre 50°C et 100°C, permettant des températures d'admission, après mélange avec les gaz frais, entre 46° et 70°C (Tableau VI.2-1).

Tableau VI.2-1 : Températures des gaz EGR en sortie du 2nd échangeur ainsi que celle du mélange gaz frais/gaz EGR à l'admission

Température à la sortie du 2nd échangeur (°C)	100	90	70	50
Température admission (°C)	68-70	65-67	57-59	46-48

L'étude de l'influence de la température sur l'évolution de la composition des gaz EGR au sein du circuit n'a été réalisée qu'avec deux carburants différents : le gazole EN590 de référence, ainsi que le mélange gazole/décaline (70/30), et pour quatre points de fonctionnement différents (Tableau VI.2-2).

Il est à noter que l'influence de la température d'admission sur la combustion et sur la composition des gaz à l'échappement en entrée du circuit EGR ayant été présentée dans la section IV.3, elle ne sera pas présentée de nouveau ici. Dans cette partie, seul est étudié l'impact de la température sur la variation de la composition des gaz au sein du circuit EGR, quelles que soient leurs compositions en entrée dudit circuit.

Tableau VI.2-2 : Points de fonctionnement du moteur

PMI (bar)	Régime moteur (tr/min)	P_{rail} (bar)	Phasage injections	Richesse
3	1500	600	AVI1 = 25°V AVI2 = 55°V	0,65 0,73
	2000	1000	AVI1 = 25°V AVI2 = 60°V	0,65 0,73

Pour les quatre points de fonctionnement et pour les deux carburants étudiés, l'impact de la température est similaire, ce qui permet de comprendre globalement comment les transformations chimiques au sein du circuit EGR sont influencées par la température.

L'impact de la température sur l'évolution de la composition des gaz EGR n'a pu être étudié que sur les HC imbrûlés totaux, NO_X, CO, CO_2, O_2, et aldéhydes car le chromatographe GC-FID était en maintenance lors de nos expériences et le GC-MS était en panne.

VI.2.1. Impact sur l'évolution des HC imbrûlés totaux

L'évolution de la teneur en HC imbrûlés totaux est fortement impactée par la température régnant dans la ligne EGR (Figure VI.2-1 et Figure VI.2-2).

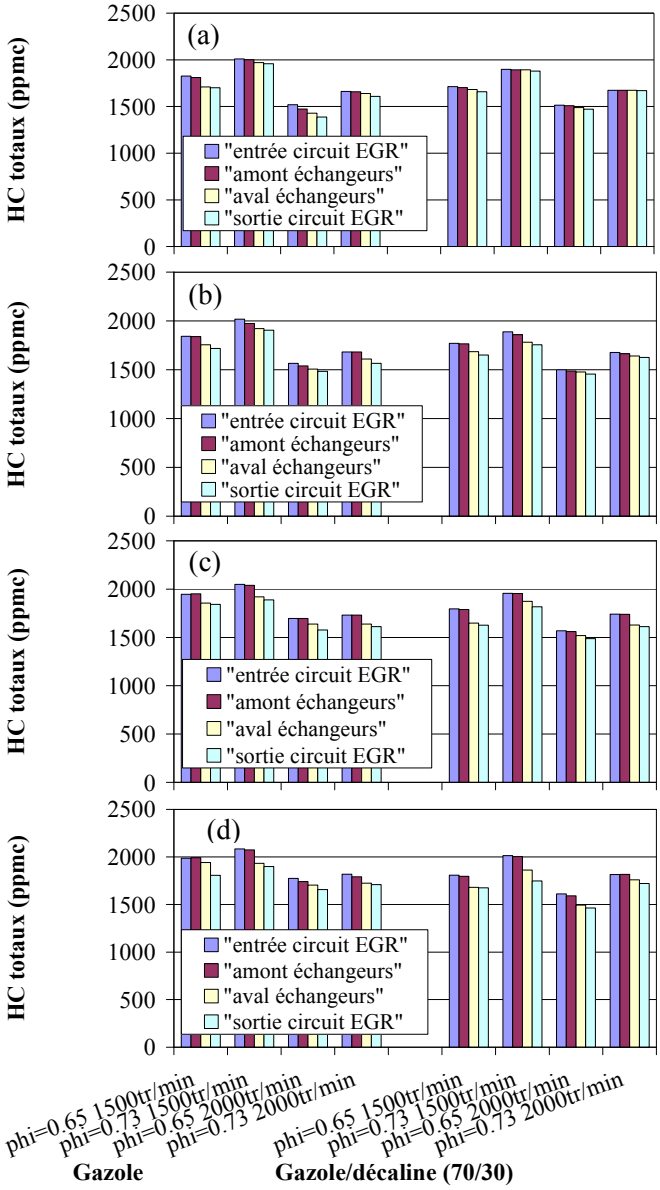


Figure VI.2-1 : Impact de la température de régulation du second échangeur sur l'évolution de la teneur en HC imbrûlés totaux dans le circuit EGR (a) T°=100°C, (b) T°=90°C, (c) T°=70°C, (d) T°=50°C

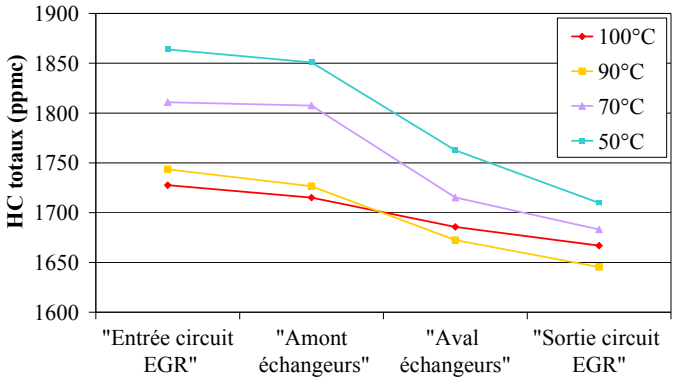


Figure VI.2-2 : Impact de la température de régulation du second échangeur sur l'évolution de la teneur médiane en HC imbrûlés totaux dans le circuit EGR (médiane obtenue sur l'intégralité des résultats)

Lorsque la température de régulation du second échangeur est à 100°C, les gaz n'évoluent que très légèrement (diminution moyenne de 3,6% entre l'entrée et la sortie du circuit EGR) (Figure VI.2-1 (a)) du fait du gradient de température relativement faible. Mais, plus la température est froide et plus une variation brutale apparaît lors du passage des gaz dans les échangeurs, dans le cas de la température de régulation à 50°C, la diminution est de l'ordre de 8,2% (Figure VI.2-1 (d)) entre l'entrée et la sortie du circuit EGR (5,5% pour 90°C, et 7,0% pour 70°C). Cette importante diminution de la concentration des HC imbrulés avec la diminution de la température est probablement due à une agglomération ou une adsorption de ceux-ci dans les suies formées ou dans de l'eau condensée.

VI.2.2. Impact sur l'évolution des NO_X

Il n'y a pas réellement d'impact de la température sur l'évolution des teneurs en NO_X dans les gaz brûlés au fil du circuit EGR (Figure VI.2-3 et Figure VI.2-4).

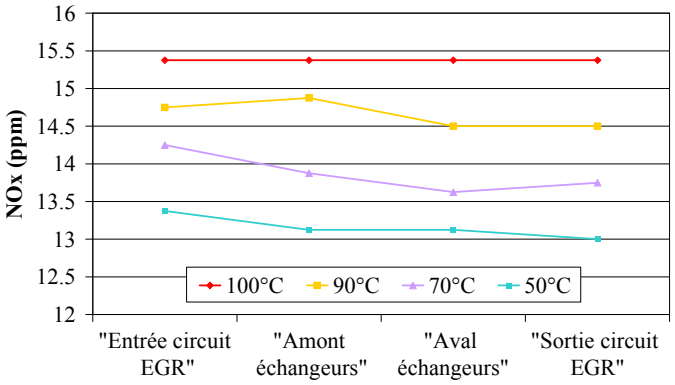


Figure VI.2-3 : Impact de la température de régulation du second échangeur sur l'évolution de la teneur médiane en NO_X dans le circuit EGR (médiane obtenue sur l'intégralité des résultats)

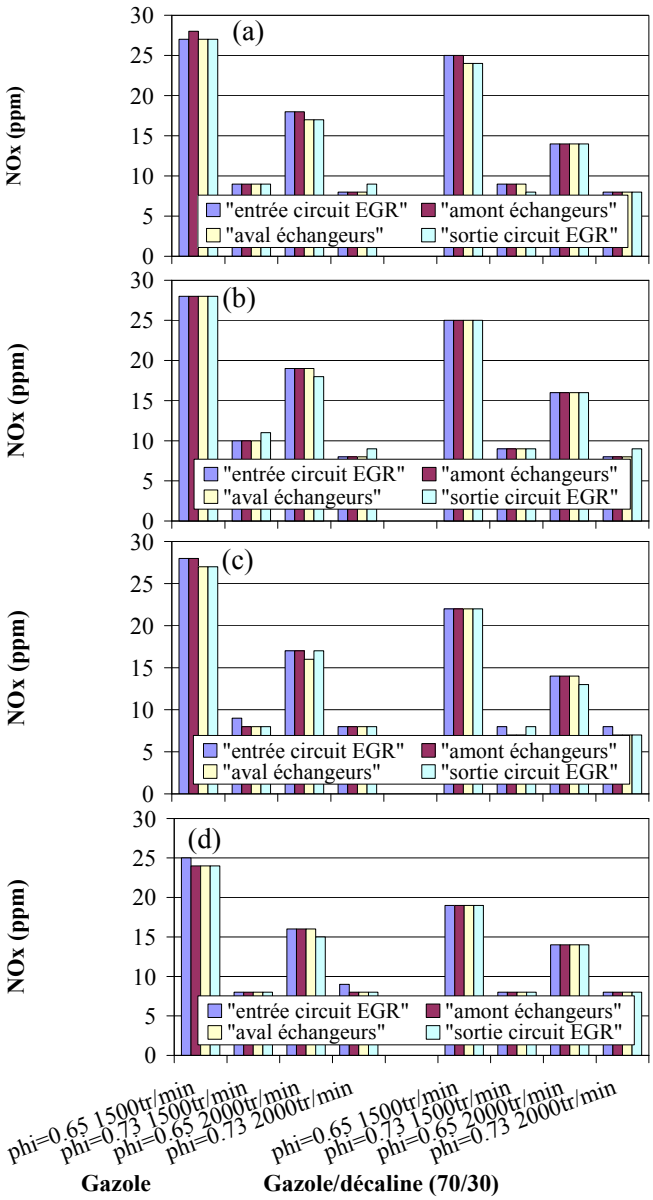


Figure VI.2-4 : Impact de la température de régulation du second échangeur sur l'évolution de la teneur en NO_X dans le circuit EGR (a) T°=100°C, (b) T°=90°C, (c) T°=70°C, (d) T°=50°C

Le fait qu'il n'y ait pas de variation visible de la fraction molaire en NO_X le long du circuit (variation maximale de 1ppm) pourrait venir du fait que, pour ces points de fonctionnement, la teneur en NO_X est faible (inférieure à 30ppm) (paragraphe VI.1.2). Cette absence d'effet de la température pourrait provenir du fait que la température de régulation est en dessous du seuil de température des réactions de formation ou de décomposition des NO_X.

VI.2.3. Impact sur l'évolution de CO

Il n'y a pas d'impact visible de la température sur l'évolution des teneurs en CO. En effet, quelle que soit la température, la concentration reste constante le long de la ligne EGR (Figure VI.2-5 et Figure VI.2-6). Ainsi, quelle que soit la température, la réaction de conversion de CO en CO_2 ne se prolonge pas au sein du circuit EGR.

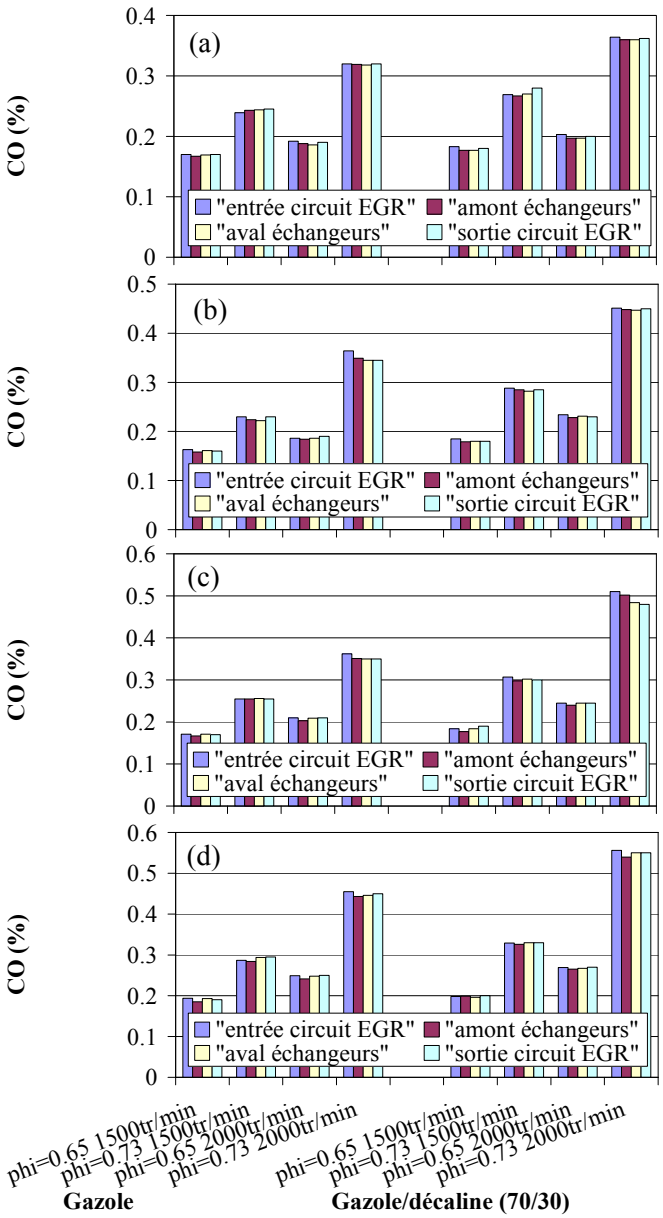


Figure VI.2-5 : Impact de la température de régulation du second échangeur sur l'évolution de la teneur en CO dans le circuit EGR (a) T°=100°C, (b) T°=90°C, (c) T°=70°C, (d) T°=50°C

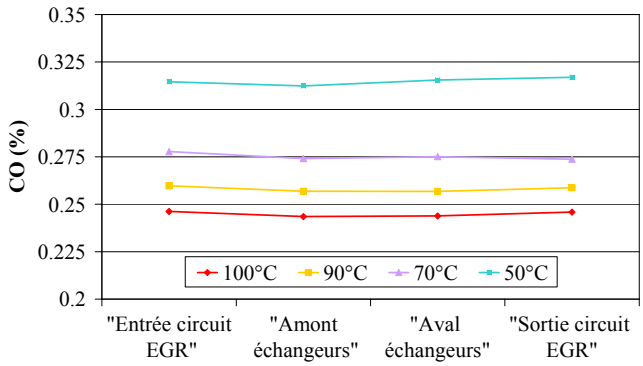


Figure VI.2-6 : Impact de la température de régulation du second échangeur sur l'évolution de la teneur médiane en CO dans le circuit EGR (médiane obtenue sur l'intégralité des résultats)

VI.2.4. Impact sur l'évolution des teneurs en CO_2 et O_2

Il n'y a pas d'impact de la température sur l'évolution des teneurs en CO_2 (Figure VI.2-7) et O_2 (Figure VI.2-8) puisque celles-ci restent constantes tout au long du circuit EGR quelle que soit la température. Le fait que les concentrations en CO_2 et O_2 ne varient plus au sein du circuit EGR est bien révélateur d'un arrêt des réactions d'oxydation des hydrocarbures en présence. Les variations des concentrations d'hydrocarbures proviendraient alors de réactions de fragmentation, d'agglomération, d'adsorption, mais non d'oxydation.

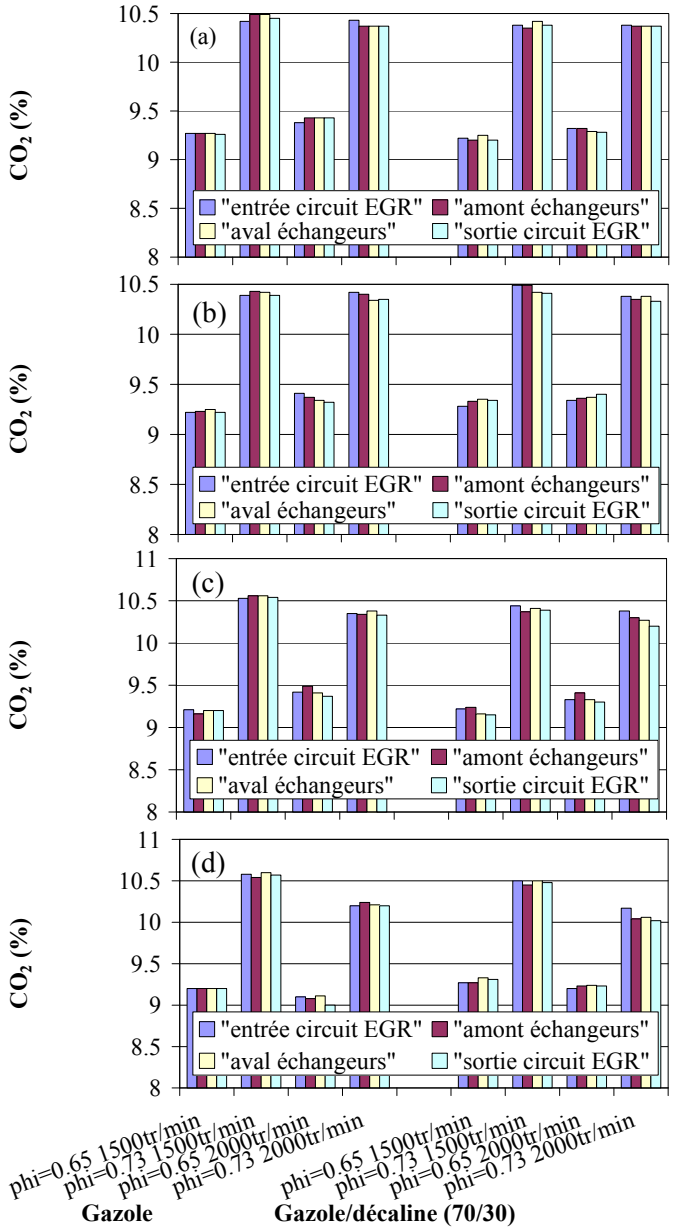


Figure VI.2-7 : Impact de la température de régulation du second échangeur sur l'évolution de la teneur en CO_2 dans le circuit EGR (a) T°=100°C, (b) T°=90°C, (c) T°=70°C, (d) T°=50°C

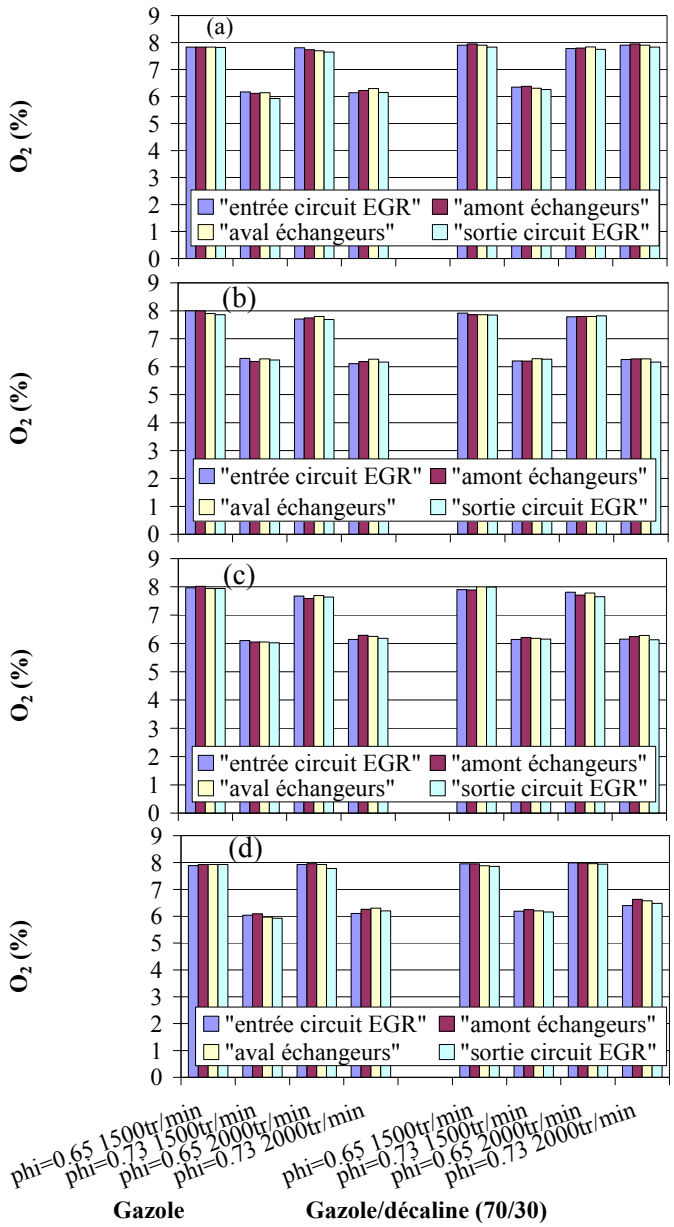


Figure VI.2-8 : Impact de la température de régulation du second échangeur sur l'évolution de la teneur en O_2 dans le circuit EGR (a) T°=100°C, (b) T°=90°C, (c) T°=70°C, (d) T°=50°C

VI.2.5. Impact sur l'évolution de la teneur en aldéhydes et en cétones

VI.2.5.1. Impact sur l'évolution de la teneur en formaldéhyde

L'évolution de la concentration en formaldéhyde est fortement impactée par la température (Figure VI.2-9 et Figure VI.2-10). En effet, lorsque la température de régulation est supérieure à 90°C, la concentration en CH_2O ne varie quasiment pas le long du circuit EGR (diminution de 2% à 100°C (Figure VI.2-9 (a)), et de 4% à 90°C (Figure VI.2-9 (b)) entre l'entrée du circuit EGR et la sortie des échangeurs). Tandis qu'avec une température inférieure à 90°C, la concentration en CH_2O diminue fortement le long du circuit EGR : la variation est de 13% à 70°C (Figure VI.2-9 (c)) entre l'entrée du circuit et la sortie des échangeurs, et la variation est de 29% entre ces deux mêmes points à 50°C (Figure VI.2-9 (d)).

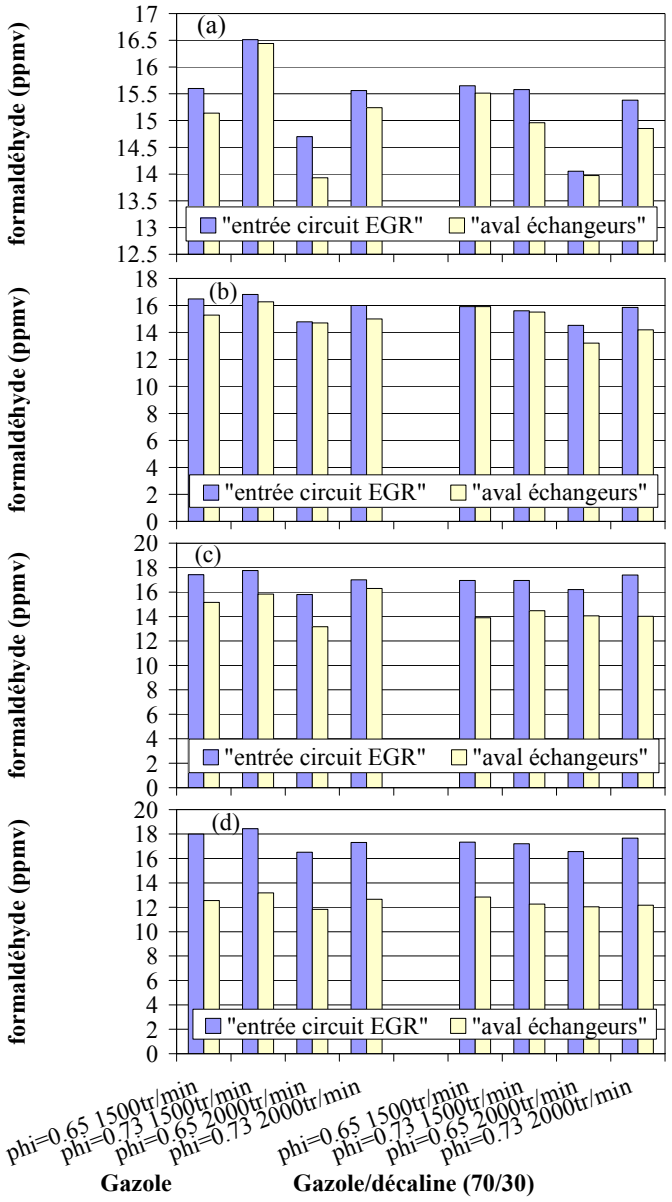


Figure VI.2-9 : Impact de la température de régulation du second échangeur sur l'évolution de la teneur en CH_2O dans le circuit EGR (a) T°=100°C, (b) T°=90°C, (c) T°=70°C, (d) T°=50°C

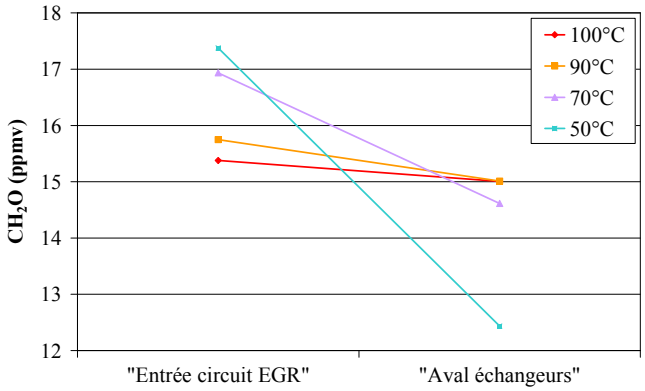


Figure VI.2-10 : Impact de la température de régulation du second échangeur sur l'évolution de la teneur médiane en CH_2O dans le circuit EGR (médiane obtenue sur l'intégralité des résultats)

Ce phénomène pourrait être expliqué par le fait que lorsque la température augmente, le phénomène de polymérisation de CH_2O est moins important, d'où une augmentation de la

concentration détectée de CH_2O. A contrario, à température plus faible, l'eau commence à se condenser dans les échangeurs, ce qui permet d'adsorber une partie des aldéhydes en décomposition mais aussi de favoriser la formation d'hydrates (Réaction VI.1-3), ceci combiné à la forte réactivité du CH_2O, tout devient propice à la disparition du formaldéhyde.

VI.2.5.2. Impact sur l'évolution des teneurs en acétaldéhyde et en 2-propenal

Contrairement à l'effet important de la température sur l'évolution des teneurs en formaldéhyde, celle-ci n'a que peu d'effet sur l'évolution des teneurs en acétaldéhyde (Figure VI.2-11 et Figure VI.2-12) et en 2-propenal (Figure VI.2-13 et Figure VI.2-14). En effet, quelle que soit la température, l'évolution de la concentration de ces 2 espèces est la même (l'acétaldéhyde diminue de l'ordre de 27% entre l'entrée du circuit EGR et la sortie des échangeurs, et le 2-propenal diminue de l'ordre de 30%).

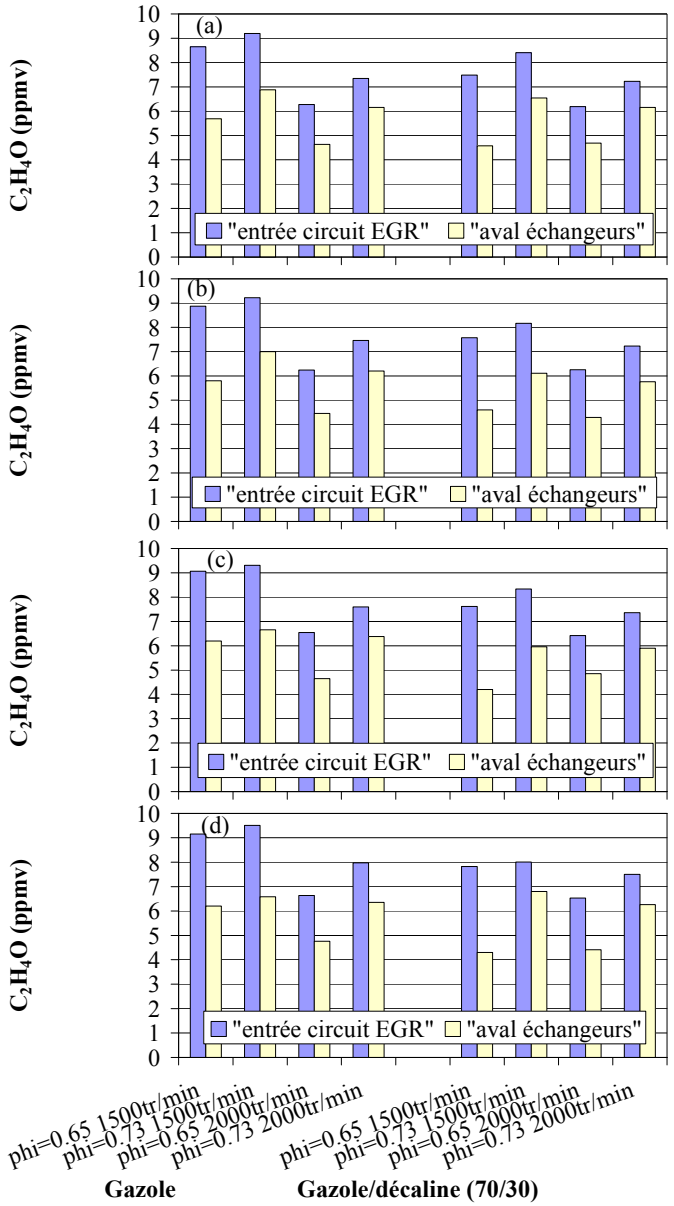


Figure VI.2-11 : Impact de la température de régulation du second échangeur sur l'évolution de la teneur en C_2H_4O dans le circuit EGR (a) T°=100°C, (b) T°=90°C, (c) T°=70°C, (d) T°=50°C

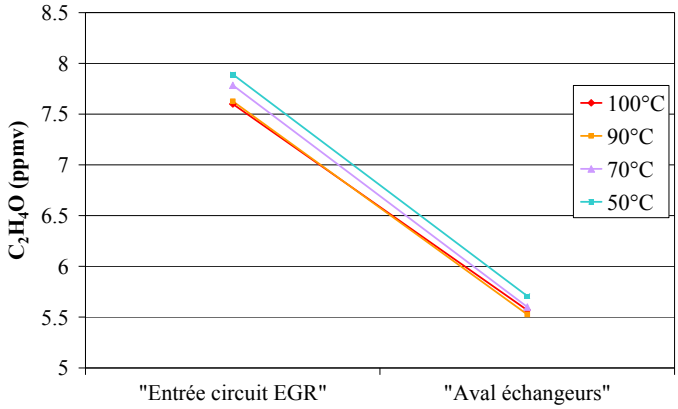


Figure VI.2-12 : Impact de la température de régulation du second échangeur sur l'évolution de la teneur médiane en C_2H_4O dans le circuit EGR (médiane obtenue sur l'intégralité des résultats)

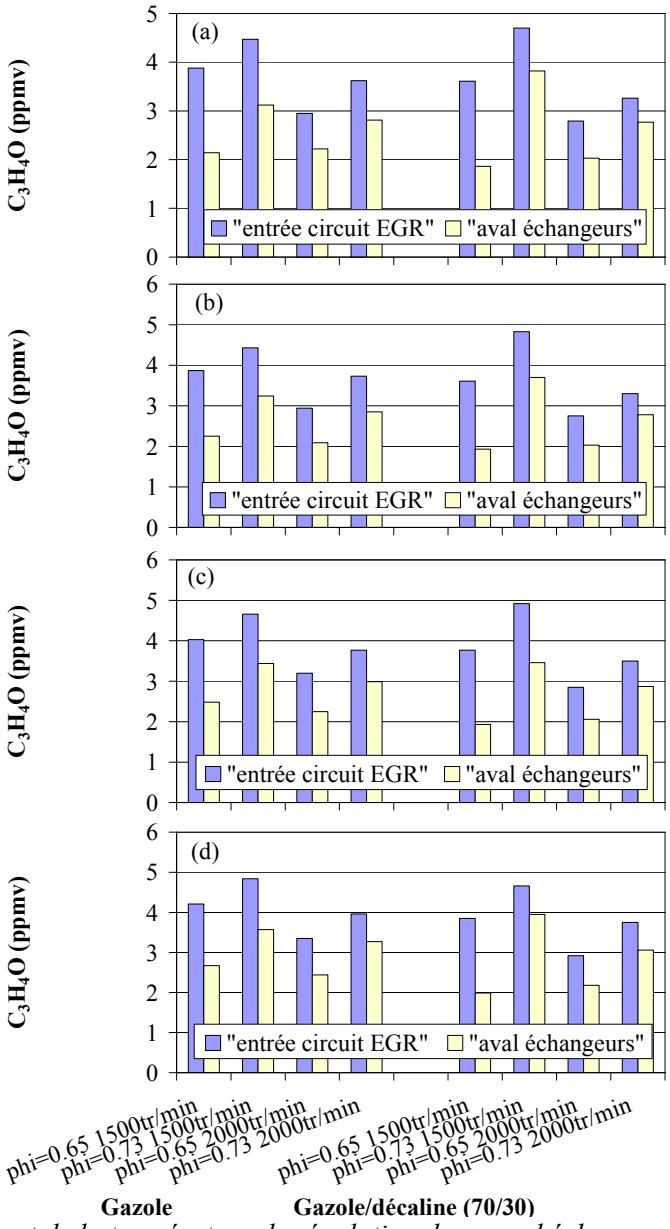


Figure VI.2-13 : Impact de la température de régulation du second échangeur sur l'évolution de la teneur en C_3H_4O dans le circuit EGR (a) T°=100°C, (b) T°=90°C, (c) T°=70°C, (d) T°=50°C

A priori, il semble que la température n'ait pas d'effet sur l'évolution des teneurs en acétaldéhyde et en 2-propenal car leur évolution est similaire quelle que soit la température. Cependant, à température élevée, la diminution des concentrations au sein du circuit EGR pourrait provenir de la dégradation des aldéhydes en formaldéhyde, tandis qu'à température plus faible la disparition des aldéhydes pourrait provenir de l'adsorption de ceux-ci dans l'eau condensée présente pour former des diols (Réaction VI.1-4).

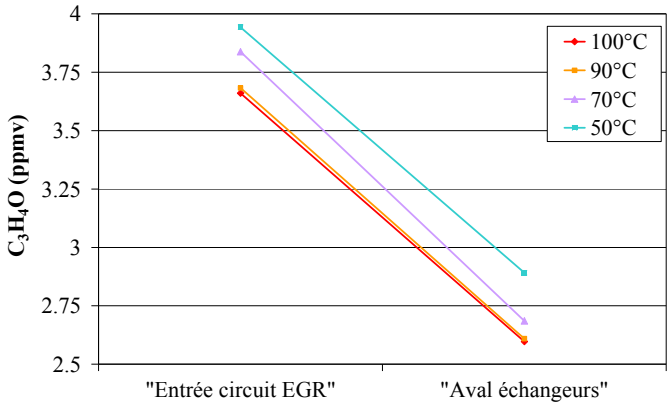


Figure VI.2-14 : Impact de la température de régulation du second échangeur sur l'évolution de la teneur médiane en C_3H_4O dans le circuit EGR (médiane obtenue sur l'intégralité des résultats)

VI.2.5.3. Impact sur l'évolution des teneurs des autres aldéhydes détectés

L'impact de la température sur l'évolution des teneurs pour les autres aldéhydes qui sont détectés est le même que sur celle de l'acétaldéhyde ou du 2-propenal. En effet, il n'y a pas de réel impact visible, les concentrations en aldéhydes diminuant au fil du circuit EGR.

VI.2.5.4. Impact sur l'évolution des teneurs en acétone

La température a un effet important sur l'évolution de la teneur en acétone (Figure VI.2-16 et Figure VI.2-15). En effet, comme montré précédemment au chapitre VI.1.6.4, à une température de régulation de 70°C, la concentration en acétone augmente au fil du circuit EGR, de l'ordre de 20% pour ces points de fonctionnement (Figure VI.2-16 (c)).

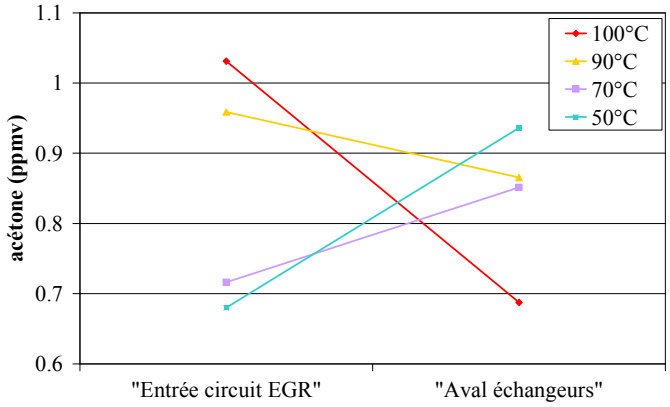


Figure VI.2-15 : Impact de la température de régulation du second échangeur sur l'évolution de la teneur médiane en acétone dans le circuit EGR (médiane obtenue sur l'intégralité des résultats)

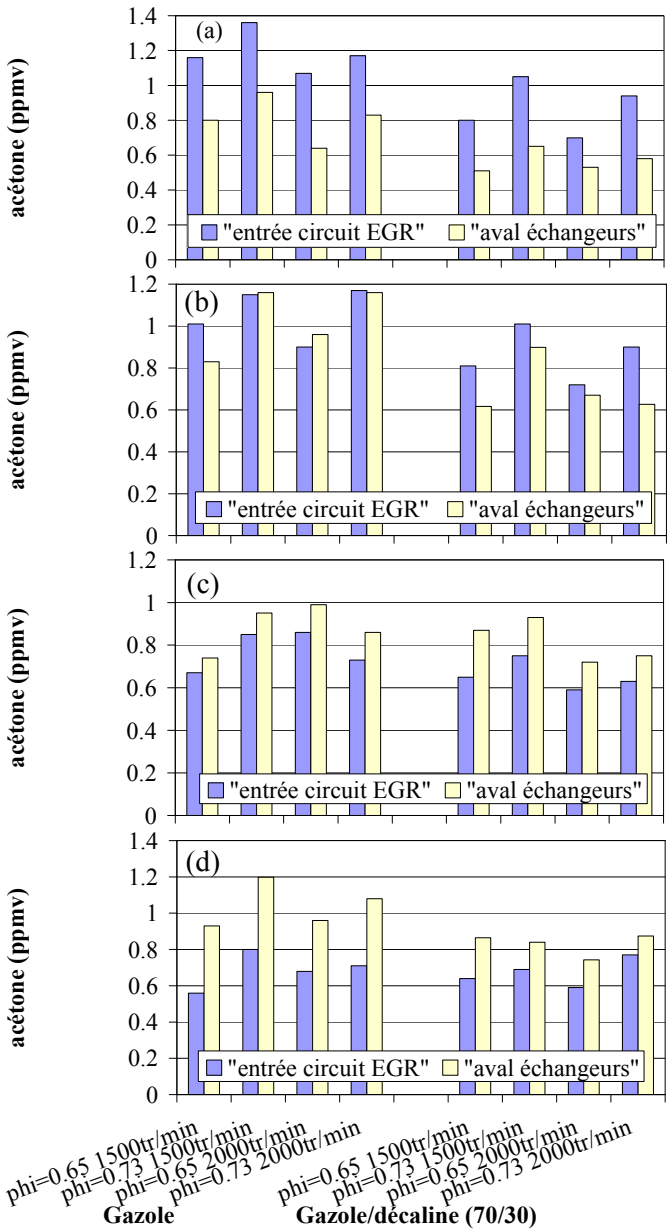


Figure VI.2-16 : Impact de la température de régulation du second échangeur sur l'évolution de la teneur en acétone dans le circuit EGR (a) T°=100°C, (b) T°=90°C, (c) T°=70°C, (d) T°=50°C

Il en est de même pour une température de régulation de 50°C (Figure VI.2-16 (d)), puisque la concentration en acétone augmente de l'ordre de 40% entre l'entrée du circuit EGR et la sortie des échangeurs. Cependant, à une température de régulation supérieure ou égale à 90°C, la teneur en acétone diminue : de l'ordre de 10% à 90°C (Figure VI.2-16 (b)), et de l'ordre de 33% à 100°C (Figure VI.2-16 (a)).

Ce phénomène pourrait être dû à un déplacement de l'équilibre chimique de la réaction de formation de l'acétone. De plus, à température élevée, l'eau en présence reste gazeuse et réagirait alors moins avec le méthyl-acétylène pour former de l'acétone (Réaction VI.1-5). A hautes températures, seule une décroissance est visible du fait de la forte adsorption de l'acétone dans les particules de suies.

VI.2.6. Récapitulatif de l'influence de la température sur l'évolution de la composition des gaz EGR

Notre étude indique que la température de régulation des échangeurs aurait un impact certain sur l'évolution des gaz au sein du circuit EGR. En effet, la température régnant dans le circuit ainsi que les gradients de températures étant différents, cela va influencer les mécanismes réactionnels de différentes manières. Il est important de remarquer que lorsque la température de régulation devient trop froide, l'eau a tendance à se condenser à certains points froids et à participer à des mécanismes de réactions qui ne peuvent pas avoir lieu, par exemple, à 100°C. Dans le tableau ci-dessous est résumée l'évolution de la teneur moyenne de chaque espèce selon la température de régulation des gaz au passage dans les échangeurs.

Tableau VI.2-3 : Évolution de la teneur de chaque espèce entre l'entrée et la sortie du circuit EGR selon la température de régulation

Espèces	100°C	90°C	70°C	50°C
HC imbrûlés totaux	↘ -3,6%	↘ -5,5%	↘ -7,0%	↘ -8,2%
NO_X	≈	≈	≈	≈
CO	≈	≈	≈	≈
CO_2/O_2	≈	≈	≈	≈
CH_2O	↘ -2%	↘ -4%	↘ -13%	↘ -29%
autres aldéhydes	≈	≈	≈	≈
acétone	↘ -33%	↘ -10%	20% ↗	40% ↗

VI.3. Conclusion

L'étude de l'évolution de la composition des gaz EGR ainsi que l'influence de la température sur cette dernière nous a permis de constater que la composition des gaz brûlés différait entre l'entrée du circuit EGR (Tableau Annexe VI - 1) et le point de réadmission (Tableau Annexe VI - 2). En effet, la composition va évoluer petit à petit au fil du circuit EGR du fait de nombreux phénomènes physiques et chimiques.

Du fait de cette évolution, non négligeable, de la composition des gaz, celle-ci pourrait être optimisée avec un design de pipe plus approprié, plus court ou plus long selon l'évolution moyenne voulue. De plus, il s'avère que la température de régulation des échangeurs joue un rôle important sur l'évolution de la composition puisque les gaz sont alors soumis à un gradient de température plus ou moins élevé lors de leur passage dans les échangeurs, mais aussi à une condensation en eau plus ou moins importante. Cette température de régulation, en plus d'influencer la composition des gaz d'échappement (cf. section IV.3.2), va influencer l'évolution des gaz au sein du circuit EGR, ce qui

permet d'obtenir des compositions de gaz à l'admission différentes de la composition originelle à l'échappement.

Cependant, le trop fort refroidissement des échangeurs entraîne un encrassement rapide de la ligne EGR car la condensation de l'eau devient plus importante, entraînant un piégeage plus important de certaines espèces, et créant ainsi une pâte visqueuse le long de la paroi du circuit et donc limitant le débit gazeux.

Il est donc important de prendre en considération l'évolution des concentrations des espèces présentes dans les gaz EGR afin de pouvoir optimiser les concentrations de celles ayant un effet chimique sur l'initiation et le déroulement de la combustion.

VII

Résultats : impact chimique de certaines espèces composantes de l'EGR sur l'initiation et le déroulement de la combustion

Table des matières du chapitre VII

VII.1. Conditions expérimentales 207

VII.1.1. Étude en réacteur 207

VII.1.2. Étude en moteur 208

VII.2. Équivalence des résultats réacteur – moteur 209

VII.3. Influence de l'ajout de NO_X 210

VII.3.1. Influence de l'ajout de NO_X sur l'oxydation des hydrocarbures 210

VII.3.1.1. Influence de NO sur l'oxydation du mélange n-heptane/toluène (90/10) 210

VII.3.1.2. Influence de NO sur l'oxydation du 1-octène 212

VII.3.1.3. Influence de NO_2 sur l'oxydation du mélange n-heptane/toluène (90/10) 214

VII.3.1.4. Influence de NO_2 sur l'oxydation du 1-octène 217

VII.3.2. Influence de NO sur la combustion en mode HCCI du gazole 218

VII.3.2.1. Influence sur l'initiation et le déroulement de la combustion 218

VII.3.2.2. Influence sur les émissions de polluants 220

VII.3.3. Récapitulatif de l'influence de l'ajout de NO_X 220

VII.4. Influence de l'ajout de CO 221

VII.4.1. Influence de l'ajout de CO sur la combustion du gazole 221

VII.4.2. Influence de l'ajout de CO sur les émissions de polluants 222

VII.4.3. Récapitulatif de l'influence de l'ajout de CO 223

VII.5. Influence de l'ajout d'oléfines légères 223

VII.5.1. Influence de l'ajout d'éthylène sur l'oxydation des hydrocarbures 223

VII.5.1.1. Influence de l'ajout d'éthylène sur l'oxydation du mélange n-heptane/toluène 223

VII.5.1.2. Influence de l'ajout d'éthylène sur l'oxydation du 1-octène 224

VII.5.2. Influence de l'ajout d'oléfines légères sur la combustion du gazole en mode HCCI 226

VII.5.2.1. Influence de l'éthylène sur l'initiation et le déroulement de la combustion 226

VII.5.2.2. Influence du propadiène sur l'initiation et le déroulement de la combustion 227

VII.5.2.3. Influence de l'ajout d'oléfines sur les émissions de polluants 228

VII.5.3. Récapitulatif de l'influence de l'ajout d'oléfines légères 228

VII.6. Influence de l'ajout d'aldéhydes 229

VII.6.1. Influence des aldéhydes sur l'oxydation des hydrocarbures 229

VII.6.1.1. Influence de l'acétaldéhyde sur l'oxydation du mélange n-heptane/toluène (90/10) 229

VII.6.1.2. Influence de l'acétaldéhyde sur l'oxydation du 1-octène 230

VII.6.1.3. Influence du propanal sur l'oxydation du mélange n-heptane/toluène (90/10) 232

VII.6.2. Influence de l'acétaldéhyde sur la combustion du gazole en mode HCCI 233

VII.6.2.1. Influence de l'ajout de l'acétaldéhyde sur l'initiation et le déroulement de la combustion 234

VII.6.2.2. Influence de l'ajout d'acétaldéhyde sur les émissions de polluants 235

VII.6.3. Récapitulatif de l'influence de l'ajout d'aldéhydes 235

VII.7. Influence de l'ajout d'alcools 235

VII.7.1. Influence de l'ajout d'alcools sur l'oxydation des hydrocarbures 235

VII.7.1.1. Influence de l'ajout de méthanol sur l'oxydation du mélange n-heptane/toluène 236

VII.7.1.2. Influence de l'ajout d'éthanol sur l'oxydation du mélange n-heptane/toluène 237

VII.7.2. Influence de l'ajout d'éthanol sur la combustion du gazole en mode HCCI 238

VII.7.2.1. Influence de l'ajout d'éthanol sur la combustion 239

VII.7.3. Récapitulatif de l'influence de l'ajout d'alcools 240

VII.8. Impact de l'ajout simultané de deux espèces 240

VII.8.1. Influence de l'ajout de NO avec de l'éthylène 241

VII.8.2. Influence de l'ajout de NO avec du méthanol 242

VII.8.3. Influence de l'ajout de l'éthylène avec du méthanol 243

VII.8.4. Influence de l'ajout de NO avec de l'acétaldéhyde 244

VII.8.5. Influence de l'ajout d'éthanol et de propanal 245

VII.8.6. Récapitulatif de l'influence de l'ajout simultané de deux molécules 246

VII.9. Conclusion 247

D'après les résultats précédents, la composition du carburant ainsi que les paramètres de fonctionnement du moteur peuvent influencer la composition des gaz EGR. De plus, la composition de ces gaz évolue le long du circuit EGR et ce, en fonction de la température de régulation des échangeurs du circuit EGR. Nous avons ainsi pu obtenir des compositions diverses de composition pour ces gaz EGR (Annexe VI.1. et Annexe VI.2.).

La composition des gaz brûlés ainsi que les teneurs de chacune des espèces détectées étant connues, nous avons voulu connaître l'impact chimique réel de ces gaz sur la combustion HCCI, c'est pourquoi, nous avons entrepris d'étudier l'impact de certaines de ces espèces sur l'initiation et le déroulement de la combustion dans des gammes de teneurs réalistes. Les molécules ont été choisies de manière à représenter le mieux possible la composition des gaz brûlés. L'effet du CO, des NO_X, des HC imbrûlés légers tels que l'éthylène et le propadiène, les aldéhydes tels que l'acétaldéhyde et le propanal, et les alcools tels que le méthanol et l'éthanol ont été étudiés. De plus, le montage particulier du réacteur nous a aussi permis d'étudier l'effet synergétique de plusieurs espèces.

Le formaldéhyde est l'aldéhyde dont la teneur est la plus élevée dans les gaz brûlés, mais du fait de trop nombreux problèmes de mise au point, celui-ci ne pouvant pas exister à l'état pur, les essais avec de l'acétaldéhyde et du propanal ont été privilégiés.

Certaines espèces n'ont pu être étudiées qu'à l'aide d'un seul dispositif ; soit le réacteur : c'est le cas du NO_2, du méthanol et du propanal car leur utilisation est interdite au sein de l'IFP pour des raisons de sécurité ; soit le moteur : c'est le cas du CO, car les bancs moteur de l'IFP sont équipés de détecteurs de CO. De plus, le CO, les NO_X, l'éthylène et le propadiène ont été étudiés directement à l'état gazeux, alors que le méthanol, l'éthanol, l'acétaldéhyde, et le propanal ont été incorporés avec le carburant à l'état liquide.

Une première phase d'investigation a d'abord été réalisée en réacteur afin d'établir des mécanismes réactionnels possibles régissant l'oxydation des hydrocarbures mais aussi afin de comprendre comment ceux-ci sont modifiés par la présence des gaz brûlés. Puis les effets ont été validés au moyen d'un moteur HCCI afin de vérifier que l'effet visible avec des molécules modèles était transposable avec du gazole et surtout sur un moteur réel.

VII.1. Conditions expérimentales

VII.1.1. Étude en réacteur

L'impact des espèces composantes de l'EGR a principalement été étudié avec comme carburant de base un mélange n-heptane/toluène (90/10), représentant de manière simplifiée le gazole utilisé en moteur. Cependant, certaines espèces ont aussi été étudiées avec du 1-octène puisque les

études de D. Alseda [149] ont montré l'aspect prometteur de l'incorporation d'oléfines dans le carburant pour optimiser la combustion HCCI.

Comme notre richesse de référence pour nos essais moteur était de 0,73, nous avons choisi d'étudier la richesse 0,75 pour nos essais en réacteur. Une seule richesse a été étudiée avec ce dispositif puisque l'influence de la richesse sur les cinétiques d'oxydation n'était pas le sujet de cette étude.

La pression étant constante pour les essais en réacteur, elle a été choisie, ici, égale à 10bar. En effet, au cours de nos expériences, la pression cylindre du moteur variait entre 1bar et 100bar. Cependant, il s'avère qu'au dessus de 10bar, le changement de pression n'a que peu d'influence sur les mécanismes d'oxydation des hydrocarbures. Avec notre configuration de réacteur, une pression de 10bar correspond à un temps de passage des gaz dans la chambre réactionnelle de 0,7s.

Afin de pouvoir étudier l'oxydation des hydrocarbures dans le domaine de flamme froide, de NTC et à haute température, les études ont été réalisées de 560K à 1160K, par pas de 30K. Chaque point de mesure correspond alors à un seul point de température. Ainsi, pour établir une courbe complète d'oxydation, 21 mesures sont réalisées.

VII.1.2. Étude en moteur

L'étude de l'impact des espèces composantes des gaz EGR sur la combustion HCCI a été réalisée avec comme carburant de base du gazole EN590, à l'exception de l'étude de :

- l'ajout d'éthanol, où le carburant de base utilisé est du gazole/EMHV afin d'éviter une démixtion du gazole et de l'éthanol, l'EMHV servant alors de co-solvant,
- l'incorporation de 1-octène pour valider l'impact de NO et de l'acétaldéhyde (Annexe VII).

Dans le cadre de cette étude, les résultats n'ont été validés que sur deux points de fonctionnement moteur (Tableau VII.1-1).

Tableau VII.1-1 : Points de fonctionnement étudiés

PMI (bar)	Richesse	Régime moteur (tr/min)	P_{rail} (bar)	Phasage injections
3	0,73	1500	600	AVI1 = 25°V AVI2 = 55°V
		2000	1000	

Il est important de noter que l'éthanol et l'acétaldéhyde ont été ajoutés à l'état liquide dans le carburant, et non pas gazeux dans les gaz à l'admission. L'effet visible en moteur de ces deux espèces n'est alors peut-être pas représentatif de leur effet chimique réel. Le phénomène de vaporisation va avoir une incidence sur le phénomène observé. Mais surtout, l'acétaldéhyde et l'éthanol sont injectés

avec le carburant, et ont donc moins de temps pour réagir avec l'air de la chambre, contrairement aux gaz EGR avec l'air. Cependant, il n'était pas possible de procéder autrement car les mélanges gazeux binaires aldéhyde/N_2, et alcool/N_2 ne sont pas disponibles.

Pour cette étude, les additifs gazeux ont été ajoutés sans modifier aucun paramètre moteur afin de pouvoir quantifier l'effet chimique réel de l'espèce. Cependant, lorsque la PMI variait trop par l'ajout de cette espèce, nous avons réalisé un point supplémentaire à iso-PMI. Ce point est spécifié sur les courbes de dégagement d'énergie lorsque l'addition d'une espèce engendrait une variation de PMI supérieure à 0,05bar. Il est important de noter que l'on prend comme hypothèse le fait que la variation mesurée lors de l'ajout d'une espèce provient principalement de cet ajout et non pas de variation de la composition EGR globale par la modification de la combustion.

De plus, les espèces utilisées à l'état gazeux, i.e. NO, CO, C_2H_4, et C_3H_4, sont en fait des mélanges binaires : les gaz modèles étant dilués avec N_2 : CO à 5% ; le propadiène, l'éthylène, et NO à 2%. C'est pourquoi, pour le cas des additifs gazeux, le point de référence a été réalisé avec du gazole mais avec une dilution supplémentaire via une bouteille de N_2 pur, équivalente à la dilution produite par l'azote présent dans les mélanges binaires. Ainsi, pour certaines valeurs de dilution par N_2 très élevées, i.e. des ajouts importants d'espèces gazeuses, les essais de référence diffèrent des autres avec des valeurs de dilution plus faibles car la variation de la dilution par N_2 devient alors non négligeable.

VII.2. Équivalence des résultats réacteur – moteur

Malgré des hypothèses et une approche expérimentale différentes entre les essais réalisés avec un réacteur auto-agité et ceux réalisés avec un moteur HCCI, des comparaisons dans l'interprétation des résultats obtenus avec les deux outils expérimentaux sont possibles, nous permettant alors de valider ou non certaines tendances. De manière schématique, l'oxydation à basse température en réacteur peut être mise en parallèle avec l'initiation de la flamme froide en moteur HCCI, et l'oxydation à haute température en réacteur peut être mise en parallèle avec l'initiation et le déroulement de la combustion principale, comme décrit dans le Tableau VII.2-1 .

Tableau VII.2-1 : Équivalence au niveau de l'interprétation des résultats entre des essais en réacteur auto-agité et ceux en moteur

Résultats en réacteur auto-agité	⇔	Résultats en moteur HCCI
Promotion de l'oxydation des hydrocarbures à basse température	⇔	Diminution du délai d'initiation de la flamme froide
Inhibition de l'oxydation des hydrocarbures à basse température	⇔	Augmentation du délai d'initiation de la flamme froide
Promotion de l'oxydation des hydrocarbures à haute température	⇔	Diminution du délai d'initiation de la combustion principale ainsi que de la durée de fin de combustion
Inhibition de l'oxydation des hydrocarbures à haute température	⇔	Augmentation du délai d'initiation de la combustion principale ainsi que de la durée de fin de combustion

VII.3. Influence de l'ajout de NO_X

L'influence de l'addition de NO sur l'oxydation des alcanes ayant fait l'objet de nombreuses études [125;128;135;136;138;156], nous avons réalisé des essais de validation afin de vérifier que nos résultats avec un mélange n-heptane/toluène (90/10) étaient proches de ceux présentés dans la littérature. L'incorporation possible d'oléfines dans un futur carburant HCCI [149], nous a amené à étudier aussi l'impact des NO_X sur l'oxydation d'alcènes en réacteur afin d'étudier si la formulation du carburant de base avait un impact sur la réactivité du NO. L'effet de l'ajout de NO_2 a ensuite été étudié en réacteur dans la perspective de l'oxydation du NO en NO_2 dans le circuit EGR ou lors du passage des gaz dans les systèmes de post-traitement.

VII.3.1. Influence de l'ajout de NO_X sur l'oxydation des hydrocarbures

VII.3.1.1. Influence de NO sur l'oxydation du mélange n-heptane/toluène (90/10)

La fraction molaire ajoutée de NO était de 100ppm afin de représenter une teneur réaliste mesurable en moteur.

D'après la Figure VII.3-1, à basse température, l'ajout de NO entraîne une inhibition de l'oxydation des hydrocarbures car il n'y a pas de réelle oxydation avant 620K avec du NO par rapport à 560K sans NO (Figure VII.3-1 phase 1). En effet, il faut chauffer le mélange d'environ 40K supplémentaires pour que l'oxydation soit à iso-degré d'avancement (Figure VII.3-1 phase 2). Cette inhibition est due à la consommation des radicaux OH° présents dans le mélange réactionnel par les réactions suivantes :

Réaction VII.3-1 : $NO + OH^{\circ} + M \rightarrow HONO + M$

Réaction VII.3-2 : $R^{\circ} + NO_2 \rightarrow RNO_2$

Réaction VII.3-3 : $RO_2^{\circ} + NO \rightarrow RO^{\circ} + NO_2$

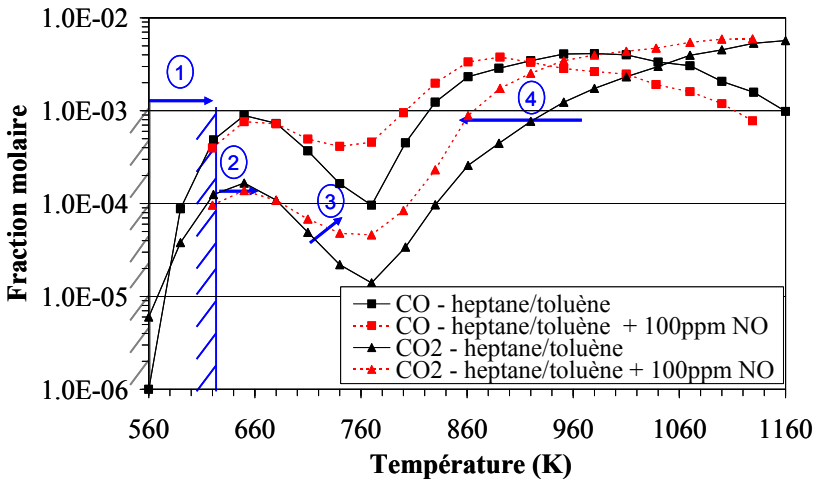


Figure VII.3-1 : Influence de l'ajout de 100ppm de NO sur la formation du CO et du CO_2 (mélange n-heptane/toluène (90/10), P=10bar, Φ=0,75)

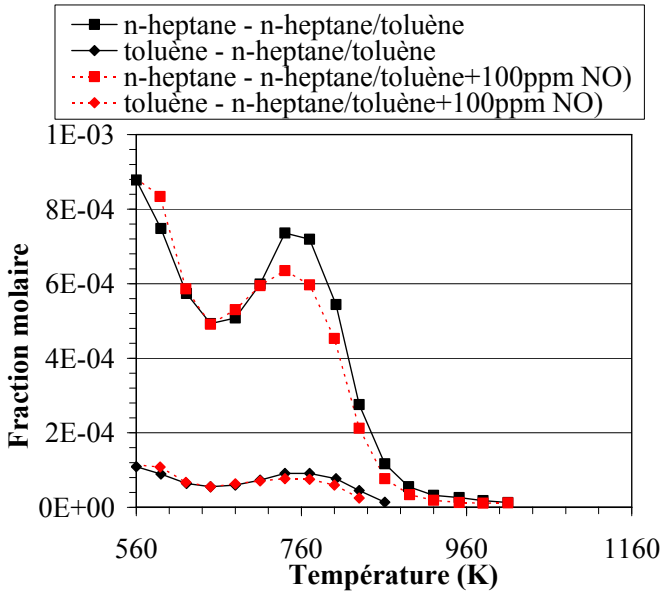


Figure VII.3-2 : Influence de l'ajout de 100ppm de NO sur l'oxydation du n-heptane et du toluène (mélange n-heptane/toluène (90/10), P=10bar, Φ=0,75)

Globalement, à basse température, la présence de NO entraîne un retard de l'oxydation du mélange hydrocarboné (Figure VII.3-2), et une inhibition dans la production d'intermédiaires de réaction tels que CO et CH_2O (Figure VII.3-1, Figure VII.3-3), et dans la production de produits de réaction tels que CO_2 et H_2O. La présence de NO entraîne donc une inhibition dans l'initiation de la flamme froide mais aussi dans son déroulement, ce qui est semblable à ce qui a déjà été montré dans la littérature [125;135].

Ensuite, la présence de NO permet de réduire l'effet du gradient négatif de température (Figure VII.3-1 phase 3) car la baisse de réactivité est bien moins importante que dans le cas sans NO : l'amplitude de l'effet NTC (ΔNTC) est de 245ppm pour un cas sans NO, et 144ppm pour un cas avec ajout de NO (Figure VII.3-2). Cette réduction de l'effet NTC est due à la consommation de radicaux

$HO_2°$ au profit d'une production de radicaux OH°, plus réactifs (Réaction VII.3-4 suivie de la Réaction VII.3-5).

Réaction VII.3-4 : $HO_2^{\circ} + NO \rightarrow NO_2 + OH^{\circ}$

Réaction VII.3-5 : $NO_2 + H^{\circ} \rightarrow NO + OH^{\circ}$

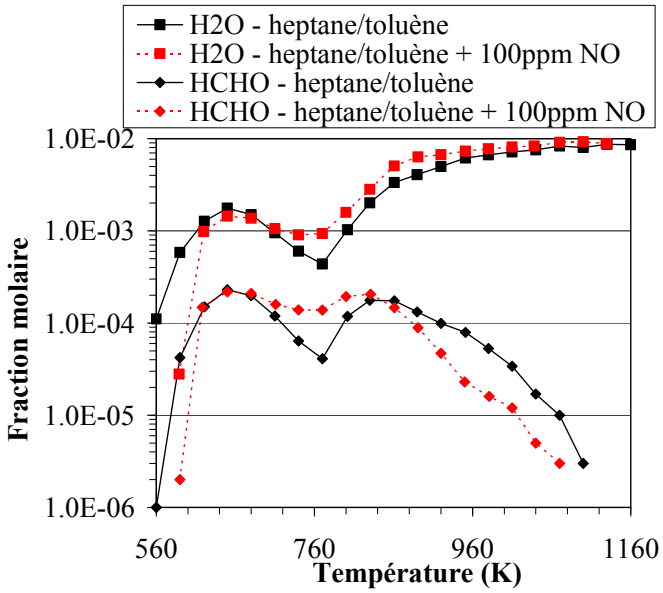


Figure VII.3-3 : Influence de l'ajout de 100ppm de NO sur la formation de H_2O et CH_2O (mélange n-heptane/toluène (90/10), P=10bar, Φ=0,75)

Cette réduction de l'effet NTC va être favorable à une promotion de la flamme principale (Figure VII.3-1 phase 4). En effet, dans la gamme des hautes températures, la production de CO_2 (Figure VII.3-1) et de H_2O (Figure VII.3-3), à iso-température, est plus grande en présence de NO. De plus, cette augmentation de la réactivité est aussi visible sur l'évolution de la fraction molaire de CH_2O (Figure VII.3-3) car cette espèce, produit intermédiaire, disparaît beaucoup plus vite en présence de NO, il en est de même pour CO (Figure VII.3-1) qui disparaît plus vite en présence de NO dans le domaine des hautes températures au profit de CO_2. Cette augmentation de la réactivité en présence de NO est due au fait que la Réaction VII.3-4 et la Réaction VII.3-5 deviennent importantes à haute température. Ainsi, la présence de NO entraîne une promotion significative de l'oxydation des hydrocarbures [125;128;134;135].

VII.3.1.2. Influence de NO sur l'oxydation du 1-octène

Comme montré dans la section II.1.2.3, l'oxydation des oléfines est différente de celle des alcanes. Cependant, l'ajout de 100ppm de NO sur une oxydation de 1-octène a un impact proche de celui observé lors de l'oxydation du mélange n-heptane/toluène.

En effet, l'ajout de NO entraîne un retard de l'initiation de l'oxydation du 1-octène (de l'ordre de 30K) (Figure VII.3-4 phase 1) et un retard dans le déroulement de l'oxydation dans la zone de basses températures (Figure VII.3-4 phase 2). En effet, il faut davantage chauffer la chambre réactionnelle pour être à iso-degré d'avancement de la réaction (environ 20K supplémentaire). Cette inhibition de la flamme froide est alors probablement due à une consommation de radicaux OH°, par la Réaction VII.3-1, la Réaction VII.3-2 et la Réaction VII.3-3.

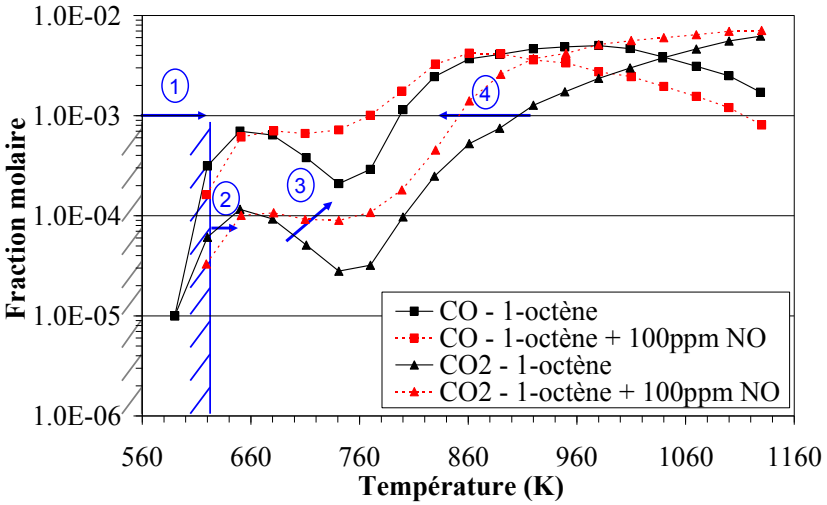


Figure VII.3-4 : Influence de l'ajout de 100ppm de NO sur la formation du CO et du CO_2 (1-octène, P=10bar, Φ=0,75)

Cependant, l'effet de NO diffère dans le domaine NTC entre l'oxydation du mélange n-heptane/toluène et celle du 1-octène (Figure VII.3-4 phase 3) : dans le cas du 1-octène, l'amplitude ΔNTC est quasi-nulle lorsque NO est ajouté (17ppm) tandis que l'amplitude ΔNTC est de l'ordre de 295ppm sans addition de NO (Figure VII.3-5). La présence de NO lors de l'oxydation du 1-octène permet d'atténuer l'effet NTC : il n'y a ainsi quasiment plus de baisse de réactivité dans ce domaine de températures.

Comme il n'y a plus de baisse sensible de la réactivité dans le domaine NTC, il va y avoir une promotion de la flamme principale (Figure VII.3-4 phase 4). Tout comme pour l'oxydation du mélange de n-heptane/toluène, cette augmentation de la réactivité en présence de NO dans le domaine des hautes températures est visible par une consommation de 1-octène accrue à iso-température (Figure VII.3-5), une plus grande production de CO_2 (Figure VII.3-4) et de H_2O (Figure VII.3-6) à iso-température, et une plus rapide disparition des intermédiaires réactionnels en fin d'oxydation tels que CO (Figure VII.3-4) ou CH_2O (Figure VII.3-6). La présence du NO entraîne donc aussi une promotion de la flamme principale. L'impact du NO sur l'oxydation du 1-octène est semblable à l'impact du NO sur l'oxydation du 1-pentène montré par Prabhu *et al.* [133].

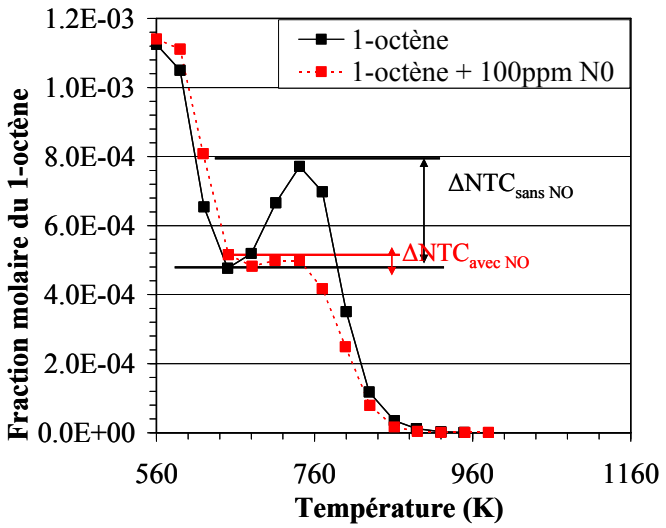


Figure VII.3-5 : Influence de l'ajout de 100ppm de NO sur l'oxydation du 1-octène et définition du ΔNTC (1-octène, P=10bar, Φ=0,75)

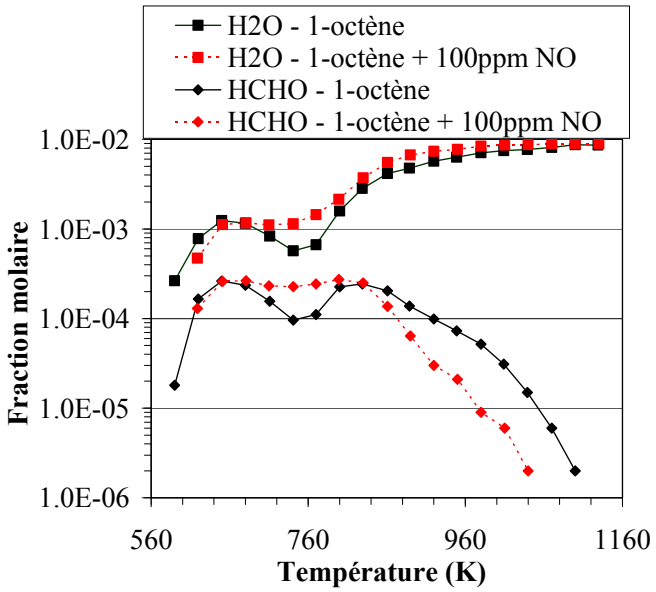


Figure VII.3-6 : Influence de l'ajout de 100ppm de NO sur la formation de H_2O et de CH_2O (1-octène, P=10bar, Φ=0,75)

Ainsi, globalement quelle que soit la composition du carburant testée, l'ajout de NO entraîne une inhibition de la flamme froide, une diminution de l'effet NTC et une promotion importante de l'oxydation des hydrocarbures à haute température.

VII.3.1.3. Influence de NO_2 sur l'oxydation du mélange n-heptane/toluène (90/10)

L'influence de l'ajout de NO_2 sur l'oxydation du n-heptane/toluène a été étudiée avec une fraction molaire ajoutée de 100ppm.

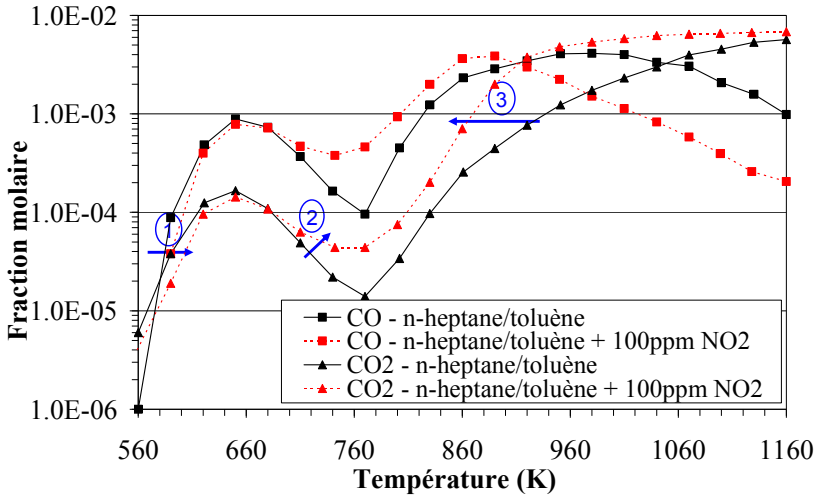


Figure VII.3-7 : Influence de l'ajout de 100ppm de NO_2 sur la formation de CO et CO_2 (n-heptane/toluène (90/10), P=10bar, Φ=0,75)

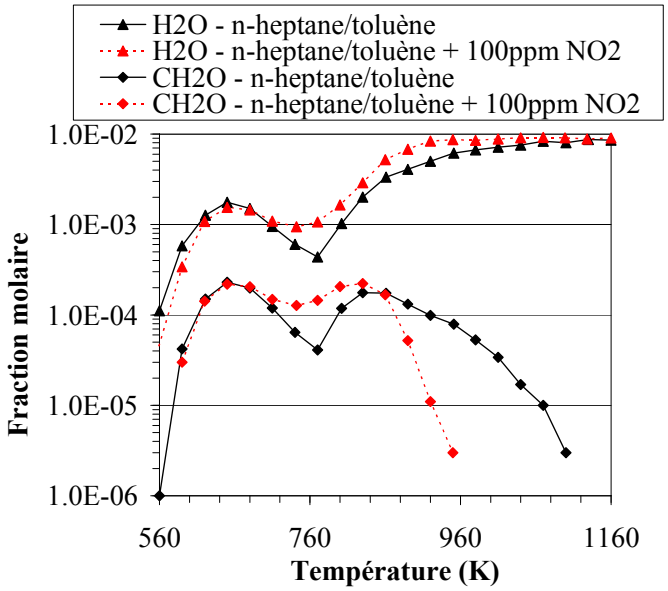


Figure VII.3-8 : Influence de l'ajout de 100ppm de NO_2 sur la formation de H_2O et CH_2O (n-heptane/toluène (90/10), P=10bar, Φ=0,75)

Dans le domaine des basses températures, l'ajout de NO_2 entraîne une inhibition de la flamme froide : l'initiation du début de l'oxydation est légèrement retardée (env. 10K), et il faut davantage chauffer la chambre réactionnelle dans le cas de l'ajout de NO_2 pour être à iso-degré d'avancement de la réaction sans NO_2 (Figure VII.3-7 phase 1). Cette inhibition de la flamme froide pourrait être due soit à la Réaction VII.3-6, soit à la Réaction VII.3-7 suivie de la Réaction VII.3-8.

Réaction VII.3-6 : $R^{\circ} + NO_2 \rightarrow RNO_2$

Réaction VII.3-7 : $NO_2 + OH^{\circ} \rightarrow NO + HO_2^{\circ}$

Réaction VII.3-8 : $NO + OH^{\circ} + M \rightarrow HONO + M$

La présence de NO_2 entraîne ensuite un effet NTC amoindri (Figure VII.3-7 phase 2) puisque l'amplitude ΔNTC est de 139ppm dans le cas de l'ajout de 100ppm de NO_2, et de 232ppm sans ajout de NO_2. Cette diminution de l'effet NTC par la présence de NO_2 est due à la Réaction VII.3-9 suivie de la Réaction VII.3-10.

Réaction VII.3-9 : $NO + HO_2^{\circ} \rightarrow NO_2 + OH^{\circ}$

Réaction VII.3-10 : $NO_2 + H^{\circ} \rightarrow NO + OH^{\circ}$

A haute température, la présence de NO_2 entraîne une promotion importante de l'oxydation des hydrocarbures (Figure VII.3-7 phase 3). Ce phénomène est particulièrement visible sur la disparition précoce des intermédiaires de réaction tels que CO (Figure VII.3-7) et CH_2O (Figure VII.3-8) en présence de NO_2. Cet avancement de la réaction provient de la Réaction VII.3-10.

De plus, NO_2 ajouté directement va avoir un impact beaucoup plus significatif sur l'oxydation des hydrocarbures à haute température que NO car celui-ci devait préalablement s'oxyder en NO_2 (Figure VII.3-9). Il est aussi intéressant de remarquer que l'effet de NO_2 est identique à celui de NO à basse température et dans le domaine NTC (Figure VII.3-9). Dans le domaine NTC, l'effet de NO_2 est similaire à celui de NO car globalement les réactions qui ont eu lieu peuvent se résumer dans les deux cas par la Réaction VII.3-11.

Réaction VII.3-11 : $H^{\circ} + HO_2^{\circ} \rightarrow 2OH^{\circ}$

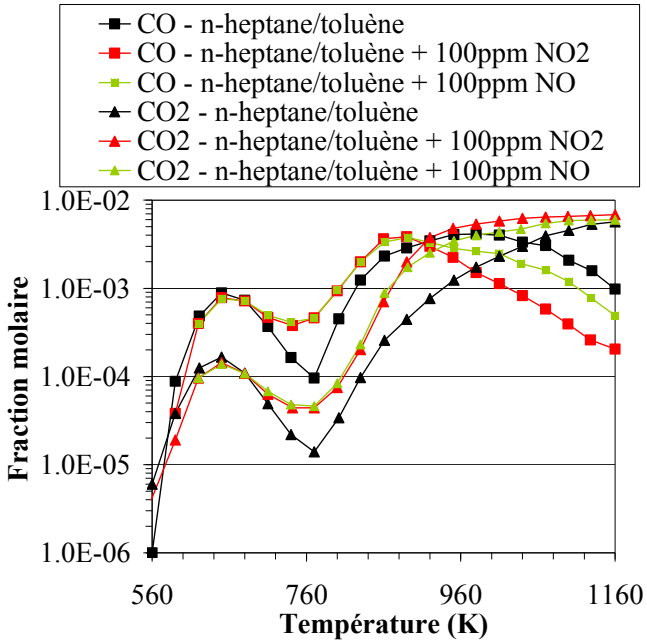


Figure VII.3-9 : Influence de l'ajout de 100ppm de NO et de 100ppm de NO_2 sur la formation de CO et de CO_2 (n-heptane/toluène (90/10), P=10bar, Φ=0,75)

VII.3.1.4. Influence de NO_2 sur l'oxydation du 1-octène

L'influence de NO_2 sur l'oxydation du 1-octène a été étudiée avec deux fractions molaires initiales : 50ppm et 100ppm. Globalement, l'effet visible de l'ajout de NO_2 est proportionnel à la quantité de NO_2 ajoutée, i.e. plus il y a de NO_2 et plus l'effet est significatif (Figure VII.3-10, et Figure VII.3-11).

Ainsi, dans le domaine des basses températures, la présence de NO_2 entraîne un ralentissement de l'oxydation (Figure VII.3-10 phase 2) mais avec une addition de 50ppm de NO_2, l'inhibition de la flamme froide est plus faible que l'inhibition observée avec 100ppm de NO_2 (Figure VII.3-10 et Figure VII.3-11). Cependant, contrairement au cas du mélange n-heptane/toluène, NO_2 entraîne un retard sur l'initiation de l'ordre de 30K (Figure VII.3-10 phase 1). De même, l'effet NTC reste important avec 50ppm de NO_2, tandis qu'avec 100ppm de NO_2, il n'y a quasiment plus de baisse de réactivité dans ce domaine (Figure VII.3-10 phase 3).

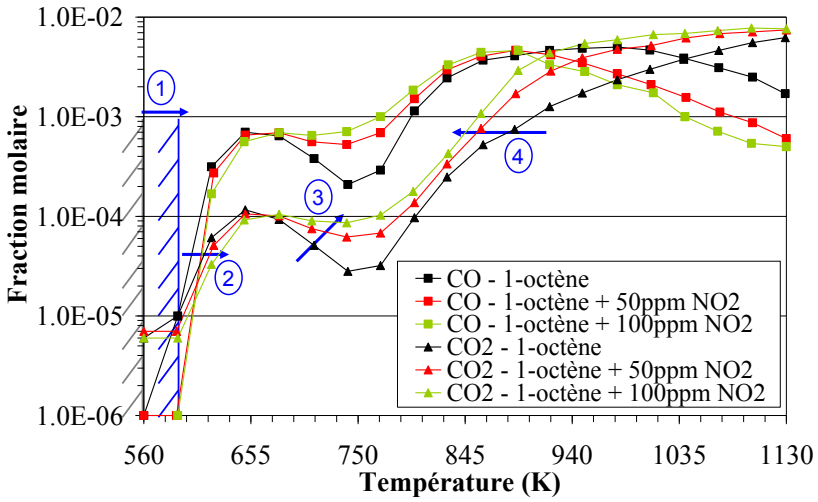


Figure VII.3-10 : Influence de l'ajout de 50ppm et 100ppm de NO_2 sur la formation de CO et CO_2 (1-octène, P=10bar, Φ=0,75)

L'oxydation des hydrocarbures est ensuite promue dans le domaine des hautes températures mais de manière beaucoup plus significative avec 100ppm de NO_2 qu'avec 50ppm (Figure VII.3-10 phase 4). L'addition de 100ppm de NO_2 entraîne ainsi une disparition beaucoup plus rapide des intermédiaires réactionnels (Figure VII.3-10 et Figure VII.3-11) qu'avec seulement 50ppm de NO_2.

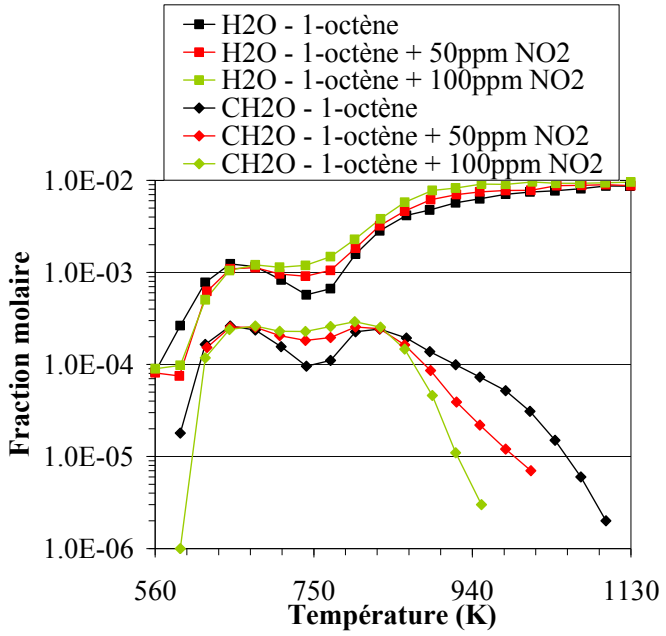


Figure VII.3-11 : Influence de l'ajout de 50ppm et 100ppm de NO_2 sur la formation de H_2O et CH_2O (1-octène, P=10bar, Φ=0,75)

L'impact de NO_2 sur l'oxydation du 1-octène est similaire à celui de NO_2 sur l'oxydation du mélange n-heptane/toluène. Il est donc possible de supposer que la variation de la concentration de NO_2 aurait le même effet sur l'oxydation du mélange n-heptane/toluène.

VII.3.2. Influence de NO sur la combustion en mode HCCI du gazole

VII.3.2.1. Influence sur l'initiation et le déroulement de la combustion

Différentes teneurs de NO ajouté à l'admission ont pu être testées : 50ppm, 100ppm, et 200ppm.

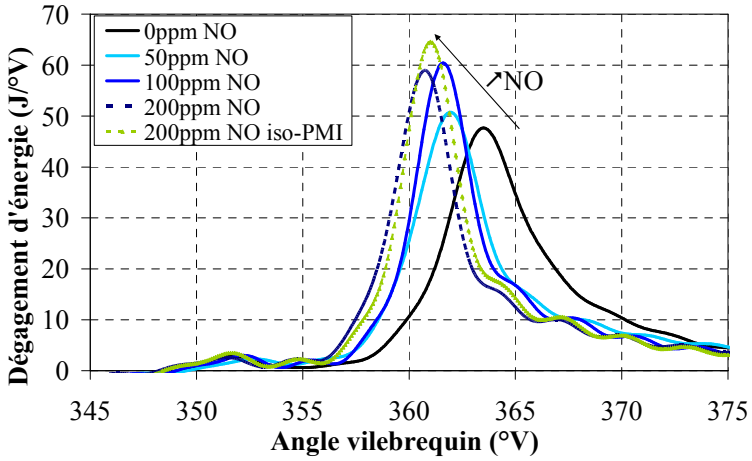


Figure VII.3-12 : Influence de l'ajout de 50, 100, et 200ppm de NO sur le déroulement de la combustion (Gazole EN590, Φ=0,73, N=2000tr/min, PMI=3bar)

L'ajout de NO entraîne un impact significatif sur l'initiation et le déroulement de la combustion. Cet effet peut être expliqué par les mécanismes établis lors des essais en réacteur auto-

agité. En effet, l'addition de NO entraîne, comme pour l'oxydation du mélange n-heptane/toluène, et du 1-octène, une inhibition de la flamme froide, une promotion de la combustion principale, ainsi qu'une diminution de la durée de fin de combustion (Figure VII.3-12).

Cependant, il est important de noter que, comme montré dans la littérature [125;128], l'effet de NO sur l'initiation de la flamme froide dépend des quantités ajoutées (Figure VII.3-13). Ainsi, avec un faible ajout de NO (50ppm), la flamme froide est retardée d'environ 1,5°V à 1500tr/min, et 2,2°V à 2000tr/min, tandis qu'à plus fort ajout (100ppm), la flamme froide n'est plus retardée que de 0,6°V à 1500tr/min et de 1,4°V à 2000tr/min, cet allongement du délai d'auto-inflammation devient totalement inexistant avec 200ppm de NO. Ce phénomène est dû au fait qu'une nouvelle réaction, la Réaction VII.3-12, entre en compétition avec les Réaction VII.3-1, Réaction VII.3-2, et Réaction VII.3-3 à fortes teneurs en NO. Ainsi, à fortes teneurs en NO, il n'y a plus d'effet inhibiteur de NO. Cependant, nous n'avons pas voulu tester des teneurs supérieures pour vérifier ce phénomène car nous avons jugé que la valeur de 200ppm de NO était déjà exagérée pour une combustion HCCI, et donc qu'une valeur supérieure n'avait aucune signification avec ce type de combustion.

Réaction VII.3-12 : $HO_2^{\circ} + NO \rightarrow OH^{\circ} + NO_2$

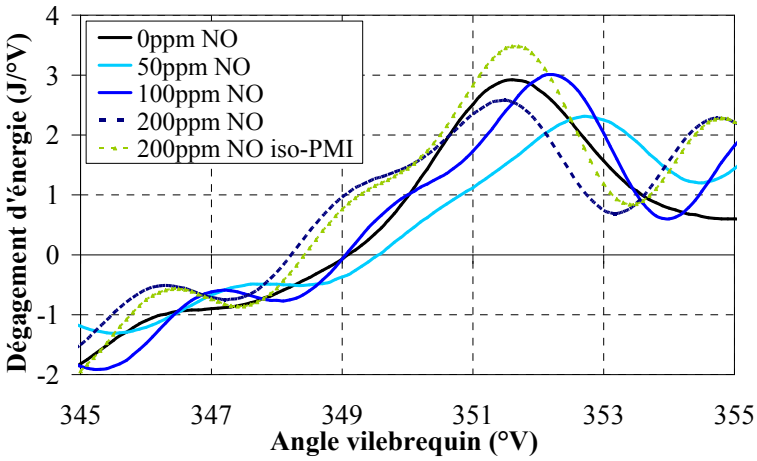


Figure VII.3-13 : Influence de l'ajout de 50, 100, et 200ppm de NO sur l'initiation et le déroulement de la flamme froide (Gazole EN590, Φ=0,73, N=2000tr/min, PMI=3bar)

Pour ce qui est de la combustion principale, plus la teneur en NO ajoutée est importante et plus l'effet promoteur est visible (Figure VII.3-12). Ainsi, 50ppm de NO promeut la combustion et raccourcit le délai de combustion principale de 0,9°V à 1500tr/min (1,8°V à 2000tr/min) ; avec 100ppm de NO le délai est réduit de 1,2°V à 1500tr/min (2,3°V à 2000tr/min) ; et l'ajout de 200ppm de NO raccourcit le délai de 1,5°V à 1500tr/min (2,6°V à 2000tr/min). Cette promotion peut être expliquée par une production favorisée de radicaux OH° par la présence de NO via la Réaction VII.3-5. La promotion de la combustion principale est aussi visible dans le fait que la durée de fin de combustion est d'autant plus courte que la teneur ajoutée en NO est élevée (à 50ppm : 0°V à

1500tr/min, et -1,1°V à 2000tr/min ; à 100ppm : -0,5°V à 1500tr/min, et -1,5°V à 2000tr/min ; et à 200ppm : -0,7°V à 1500tr/min, et -1,6°V à 2000tr/min).

Les effets observés avec l'incorporation de 10% de 1-octène dans la base carburant étaient similaires à ceux observés ci-dessus.

VII.3.2.2. Influence sur les émissions de polluants

Il est intéressant de noter que l'ajout de NO en combustion HCCI entraîne une diminution des teneurs en HC imbrûlés (-15% avec 200ppm de NO ajouté, -6% avec 50ppm) et en CO (-45% avec 200ppm de NO ajouté, -15% avec 50ppm).

Cette diminution des teneurs en HC et CO peut être révélatrice d'une meilleure combustion. De plus, plusieurs études lient, pour un même carburant, en mode HCCI, l'augmentation du délai d'auto-inflammation à l'augmentation des émissions de HC et de CO [157;158]. En effet, il apparaît que plus le délai est long, plus le pic de température est faible, et donc plus il y a formation de HC et CO. Cette augmentation des teneurs en HC et CO peut aussi provenir de la plus grande probabilité d'un coincement de flamme avec l'allongement du délai d'auto-inflammation.

VII.3.3. Récapitulatif de l'influence de l'ajout de NO_X

Cette étude a montré que la présence de NO entraîne une inhibition de la flamme froide, accompagnée d'une promotion de la combustion principale. Ainsi, plus grande sera la quantité de NO ajouté, plus l'effet sur l'homogénéisation sera néfaste. En effet, par la présence de cette espèce, la combustion va s'initier plus tôt, ne laissant pas le temps au mélange de s'homogénéiser. De plus, les mesures de NO entre les teneurs à l'admission et à l'échappement montrent que plus la quantité de NO ajouté est importante et moins l'effet de l'EGR sur la réduction des NO_X est probant (Figure VII.3-14). En effet, la fraction recyclée à travers le circuit EGR étant constante, l'augmentation de la teneur en NO à l'échappement est donc révélatrice d'une diminution de l'effet EGR, ce qui est bien en accord avec la diminution des émissions de HC et CO.

Il est intéressant de noter que l'effet chimique peut être contradictoire des effets de dilution et thermodynamique de l'EGR puisque NO promeut la combustion principale tandis que la recirculation des gaz brûlés a pour effet global de ralentir l'initiation et le déroulement de la combustion. De même, la présence de NO entraîne une diminution des émissions de HC et de CO, au dépend des émissions de NO_X, ce qui confirme que l'effet EGR connu peut être légèrement contrecarré par la présence de NO.

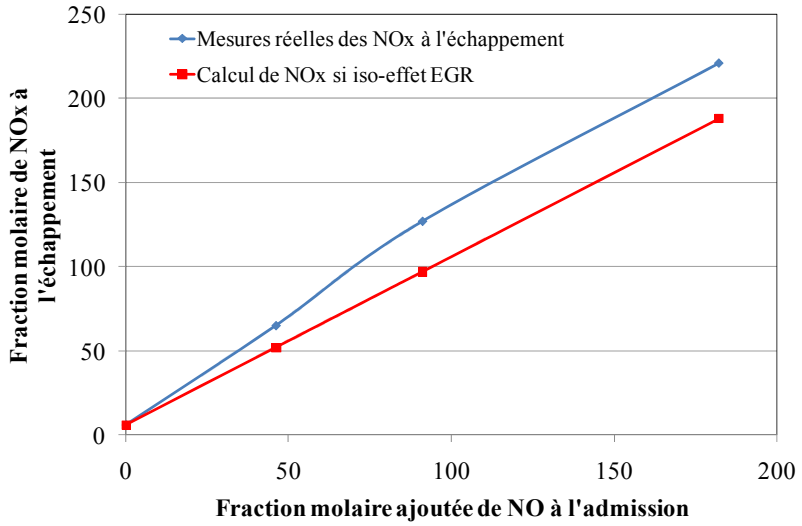


Figure VII.3-14 : Mesure des fractions molaires de NO_X à l'échappement en fonction des fractions molaires réellement ajoutées à l'admission (Gazole EN590, Φ=0,75, N=2000tr/min, PMI=3bar)

Comme l'effet de NO sur l'oxydation du mélange n-heptane/toluène en réacteur est similaire à celui du NO sur l'oxydation du gazole en moteur HCCI, on peut supposer qu'il en serait de même pour NO_2. La présence de NO_2 pourrait ainsi inhiber la flamme froide mais surtout promouvoir la combustion principale de manière plus intense que NO. Ceci pourrait avoir comme conséquence une combustion très rapide et violente.

Du fait de l'effet chimique important de NO et de NO_2, mais néfaste sur l'initiation et le déroulement de la combustion HCCI, cette espèce serait plutôt à éliminer de la composition des gaz EGR.

VII.4. Influence de l'ajout de CO

VII.4.1. Influence de l'ajout de CO sur la combustion du gazole

Pour des raisons de sécurité, nous n'avons pu étudier l'influence du CO qu'avec les moteurs HCCI.

Lorsque du CO est rajouté avec une teneur de 0,25%, l'effet n'est pas manifeste car le CO promeut la combustion dans le cas du régime 1500tr/min (-0,6°V à iso-PMI), mais semble inhiber la combustion à un régime de 2000tr/min (+0,2°V à iso-PMI). Cependant, l'effet promoteur de CO commence à être significatif avec un ajout de 0,5% : -1,7°V à 1500tr/min, et -1,2°V à 2000tr/min. Il n'y a cependant pas d'effet notable sur l'initiation de la flamme froide. Pour ce qui a trait à la fin de la combustion, quel que soit le régime étudié, la durée diminue : à 1500tr/min : -3,8°V pour un ajout de 0,25% de CO, et -3,9°V pour 0,5% de CO ; à 2000tr/min : -1,3°V avec 0,25% de CO, et -2,7°V avec 0,5% de CO.

Cette promotion de l'initiation de la combustion principale pourrait provenir de la Réaction VII.4-1 suivie par la Réaction VII.4-2, et de la Réaction VII.4-3, productrices de radicaux. L'effet

semble devenir significatif à forte teneur de CO car à plus faible teneur, ces réactions sont en compétition avec les réactions d'oxydation du carburant [159].

Réaction VII.4-1 : $CO + OH^{\circ} \rightarrow CO_2 + H^{\circ}$

Réaction VII.4-2 : $H^{\circ} + O_2 \rightarrow OH^{\circ} + O$

Réaction VII.4-3 : $CO + HO_2^{\circ} \rightarrow CO_2 + OH^{\circ}$

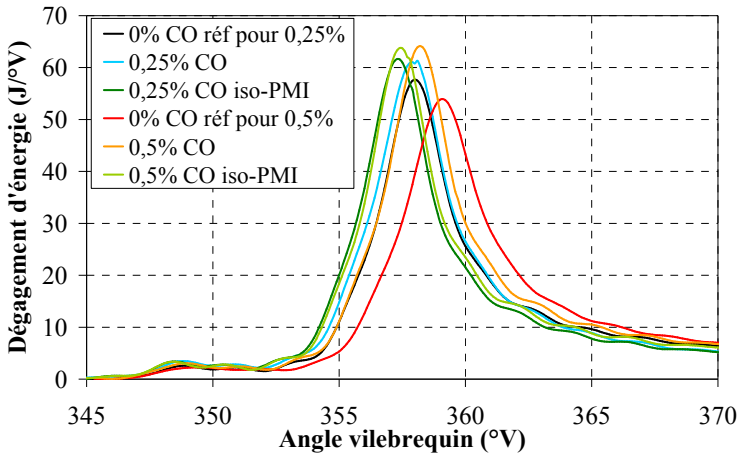


Figure VII.4-1 : Impact de l'ajout de 0,25% et 0,5% de CO sur l'initiation et le déroulement de la combustion (Gazole EN590, Φ=0,73, N=1500tr/min, PMI=3bar)

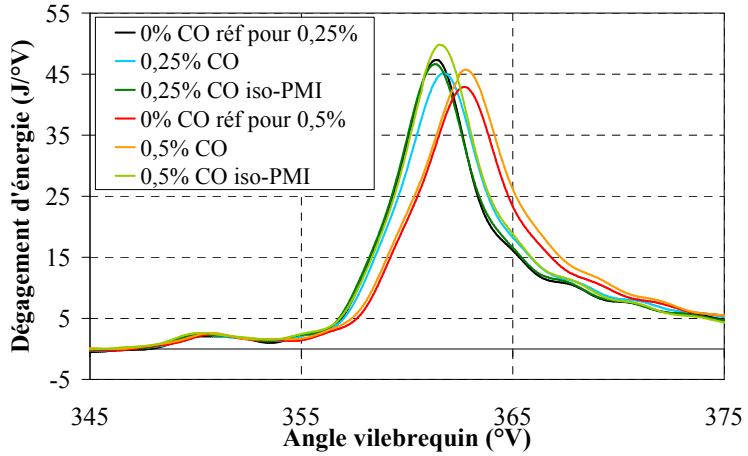


Figure VII.4-2 : Impact de l'ajout de 0,25% et 0,5% de CO sur l'initiation et le déroulement de la combustion (Gazole EN590, Φ=0,73, N=2000tr/min, PMI=3bar)

VII.4.2. Influence de l'ajout de CO sur les émissions de polluants

Outre le fait qu'une fraction du CO injecté se retrouve à l'échappement, l'ajout de CO entraîne aussi une légère augmentation de la teneur en HC imbrûlés à l'échappement : +2% avec 0,25% de CO injecté, et +4% avec 0,5% de CO injecté. Cependant, la présence de CO entraîne une légère diminution de la teneur en NO_X : -8% avec 0,25% de CO, et -10% avec 0,5% de CO.

VII.4.3. Récapitulatif de l'influence de l'ajout de CO

La présence de CO entraîne une promotion de la combustion principale sans toutefois avoir un effet sur la flamme froide. Cependant, CO ne semble avoir un effet significatif qu'à partir d'une teneur assez élevée, dans notre cas 0,5%, ce qui est tout de même une valeur élevée eu égard aux valeurs réellement mesurées dans le circuit EGR (Figure VI.1-3).

VII.5. Influence de l'ajout d'oléfines légères

Les HC imbrûlés sont en grande quantité dans les gaz EGR, c'est pourquoi la connaissance de leur impact sur la combustion est importante. Les HC imbrûlés étant plutôt constitués d'oléfines légères (C_2-C_4), à part bien entendu le méthane, nous nous sommes tout particulièrement intéressés à l'éthylène, et au propadiène, afin d'observer si le nombre de double liaison C=C pouvait avoir une influence. Cependant, pour des raisons de disponibilités, nous n'avons pu tester l'impact du propadiène qu'en moteur.

VII.5.1. Influence de l'ajout d'éthylène sur l'oxydation des hydrocarbures

VII.5.1.1. Influence de l'ajout d'éthylène sur l'oxydation du mélange n-heptane/toluène

L'ajout de 200ppm d'éthylène n'a que peu d'impact sur l'oxydation du mélange n-heptane/toluène (90/10). Si on observe dans le domaine de flamme froide les courbes de production d'espèces intermédiaires et de produits de réactions (Figure VII.5-1 et Figure VII.5-2), on se rend compte que la présence de C_2H_4 va en modifier la répartition. La présence d'éthylène va entraîner un léger ralentissement de la production de CO, CO_2 et H_2O dans le domaine de flamme froide, ce qui peut être associé à une baisse de réactivité (Figure VII.5-1 phase 1).

Cependant, la présence d'éthylène entraîne une augmentation de la production de CH_2O (Figure VII.5-2). Cette augmentation de la fraction molaire de CH_2O peut être expliquée par la Réaction VII.5-1 et Réaction VII.5-2 [100], ou par la Réaction VII.5-3 suivie de la Réaction VII.5-4 [160]. La Réaction VII.5-2 pouvant expliquer la baisse de réactivité au profit de la production de CH_2O.

Réaction VII.5-1 : $C_2H_4 + O \rightarrow CH_2O + CH_2$

Réaction VII.5-2 : $C_2H_4 + OH \rightarrow CH_2O + CH_3$

Réaction VII.5-3 : $C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_3 + H_2O$

Réaction VII.5-4 : $C_2H_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + HCO$

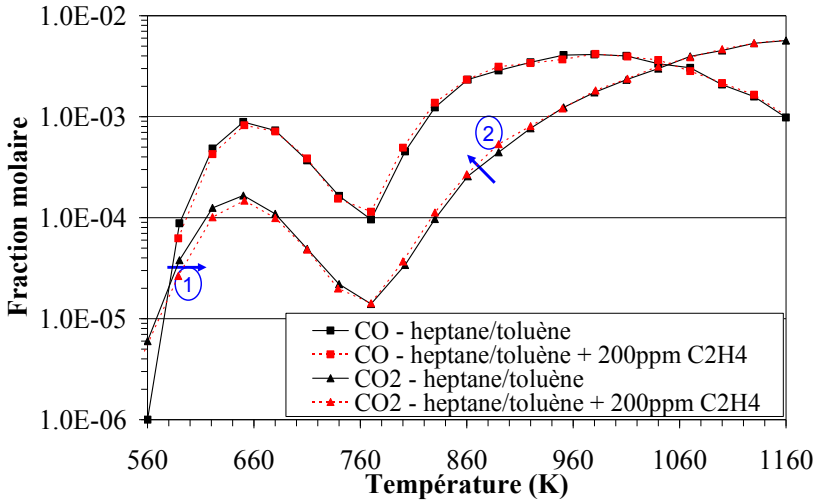


Figure VII.5-1 : Influence de l'ajout de 200ppm de C_2H_4 sur la production de CO et CO_2 (mélange n-heptane/toluène (90/10), P=10bar, Φ=0,75)

Cependant, il semblerait que la présence de C_2H_4 puisse légèrement promouvoir les réactions d'oxydation à haute température (Figure VII.5-1 phase 2).

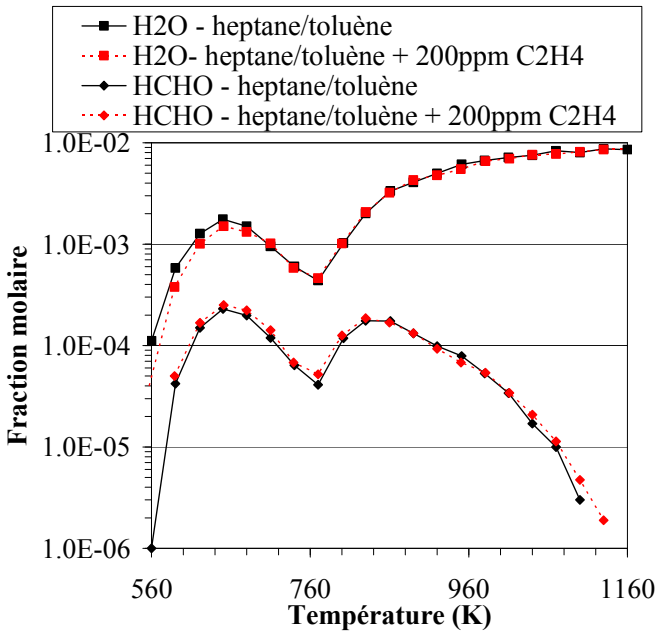


Figure VII.5-2 : Influence de l'ajout de 200ppm de C_2H_4 sur la production de H_2O et CH_2O (mélange n-heptane/toluène (90/10), P=10bar, Φ=0,75)

VII.5.1.2. Influence de l'ajout d'éthylène sur l'oxydation du 1-octène

L'ajout de 200ppm d'éthylène a eu un impact sur l'oxydation du 1-octène quasi identique à celui mesuré lors de l'oxydation du mélange n-heptane/toluène.

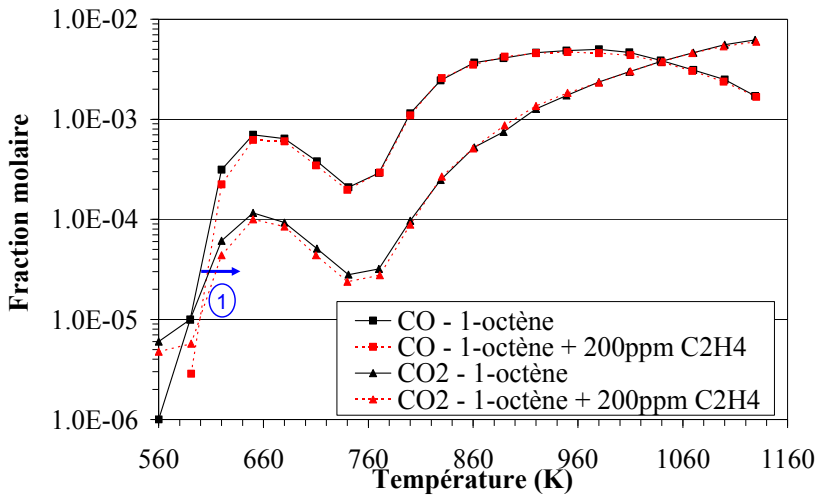


Figure VII.5-3 : Influence de l'ajout de 200ppm de C_2H_4 sur la production de CO et CO_2 (1-octène, P=10bar, Φ=0,75)

En effet, la présence d'éthylène va entraîner une baisse de la production de CO, CO_2 (Figure VII.5-3 phase 1), et H_2O (Figure VII.5-4) dans le domaine de la flamme froide. Cependant, dans ce cas-ci, la production de CH_2O (Figure VII.5-4) est identique avec ou sans ajout d'éthylène. Ce phénomène pourrait indiquer que la réaction d'oxydation du 1-octène et celle de l'éthylène vont entrer toutes deux en compétition en consommant des radicaux OH° pour former au final du formaldéhyde [149].

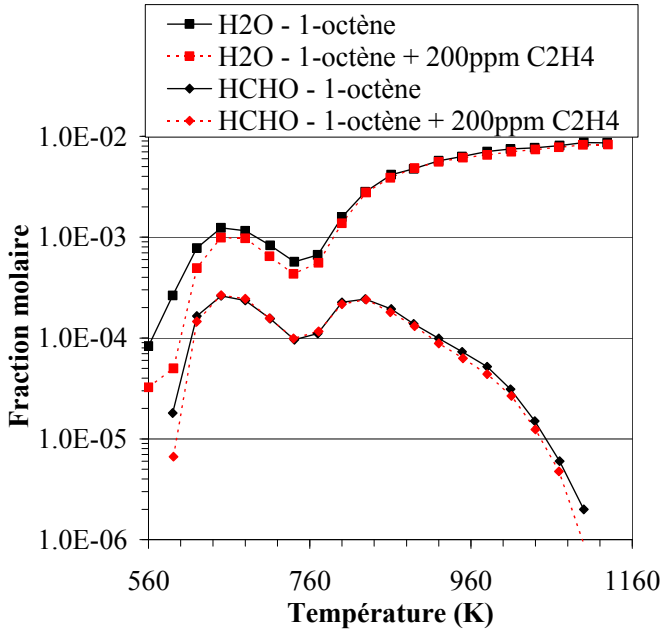


Figure VII.5-4 : Influence de l'ajout de 200ppm de C_2H_4 sur la production de H_2O et CH_2O (1-octène, P=10bar, Φ=0,75)

Ainsi, l'éthylène semble n'avoir qu'un impact très faible sur l'oxydation des hydrocarbures, sauf peut-être une légère inhibition dans le déroulement de la flamme froide.

VII.5.2. Influence de l'ajout d'oléfines légères sur la combustion du gazole en mode HCCI

VII.5.2.1. Influence de l'éthylène sur l'initiation et le déroulement de la combustion

L'impact de l'ajout de l'éthylène sur l'initiation et le déroulement de la combustion a d'abord été testé avec 200ppm et 400ppm d'éthylène. Comme il n'y avait pas de réelle influence, nous avons testé aussi un ajout de 2000ppm d'éthylène (comme si la quantité totale d'HC imbrûlés détectée dans les gaz EGR était en fait constituée exclusivement d'éthylène).

Cependant, comme indiqué sur la Figure VII.5-5 et la Figure VII.5-6, il n'y pas d'effet chimique notable. L'ajout d'éthylène semble retarder légèrement l'initiation et le déroulement de la combustion. L'effet observé pourrait en fait s'apparenter à une augmentation de la richesse du mélange. En effet, la présence de C_2H_4 entraîne un léger effet inhibiteur : la combustion principale est retardée, à 1500tr/min (Figure VII.5-5), de +0,1°V avec 200ppm, +0,3°V à 400ppm et +0,5°V par l'ajout de 2000ppm ; et à 2000tr/min (Figure VII.5-6), la combustion est retardée de +0,3°V avec 200ppm et +0,5°V avec 400pm, mais ces valeurs sont comprises dans l'incertitude de mesure ; et la durée de la fin de combustion est légèrement accrue (augmentation de moins de 0,5°V).

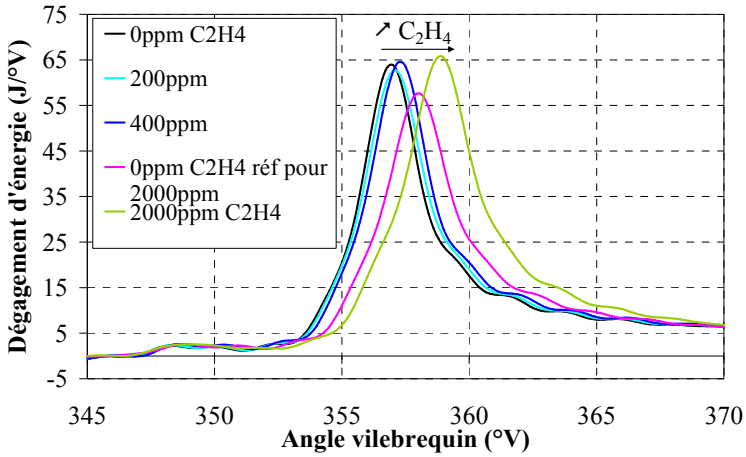


Figure VII.5-5 : Impact de l'ajout de 200, 400, et 2000ppm de C_2H_4 sur l'initiation et le déroulement de la combustion (Gazole EN590, Φ=0,73, N=1500tr/min, PMI=3bar)

L'effet visible en moteur est donc différent de celui visible en réacteur. En effet, pour les essais en réacteur une inhibition des réactions d'oxydation à basse température était visible tandis que pour les essais moteurs, une inhibition n'est visible que sur la combustion principale. Ceci pourrait être expliqué par le fait que l'effet chimique réel de l'éthylène est faible, tandis que l'effet dû à la variation de la richesse est important, et c'est ce dernier effet qui est prépondérant en combustion moteur.

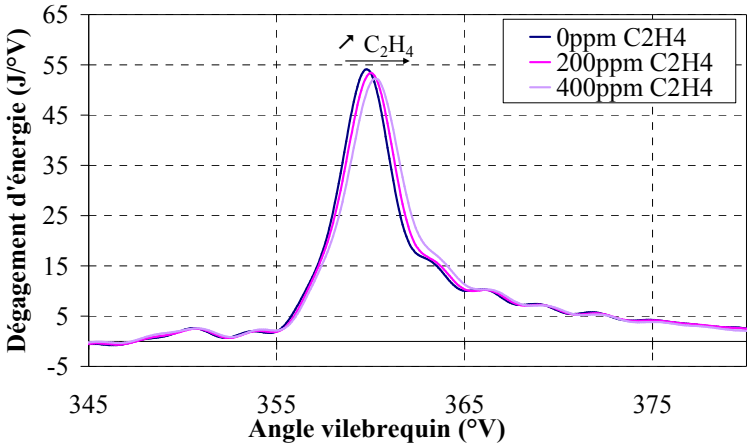


Figure VII.5-6 : Impact de l'ajout de 200 et 400ppm de C_2H_4 sur l'initiation et le déroulement de la combustion (Gazole EN590, Φ=0,73, N=2000tr/min, PMI=3bar)

VII.5.2.2. Influence du propadiène sur l'initiation et le déroulement de la combustion

Le propadiène n'est pas présent dans les gaz EGR, cependant, les dioléfines présentes sont des gaz CMR (Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique) et leur utilisation est restreinte. Pour des raisons de sécurité l'utilisation du propadiène a été privilégiée.

Il semble que les dioléfines légères ne modifient quasiment pas l'initiation et le déroulement de la combustion. En effet, l'ajout de 200ppm de C_3H_4 a entraîné un rallongement du délai de combustion principale de +0,2°V à 1500tr/min (Figure VII.5-7) et de +0,3°V à 2000tr/min (Figure VII.5-8) ; et l'ajout de 400ppm a entraîné un retard de +0,4°V à 1500tr/min, et +0,8°V à 2000tr/min. Ce léger délai pourrait ainsi être lié à la modification de la richesse globale du mélange par l'ajout d'espèces hydrocarbonées, sans effet chimique spécifique sur la combustion. Cependant, contrairement à l'addition de C_2H_4, il semblerait que l'addition de C_3H_4 entraîne une légère diminution de la durée de fin de combustion (jusqu'à -1,9°V avec 400ppm de C_3H_4 à 2000tr/min).

De même que pour l'addition d'éthylène, l'effet de la richesse semble prépondérant en moteur en comparaison avec l'effet chimique direct de cette espèce sur la combustion, ce dernier devenant quasi négligeable en moteur.

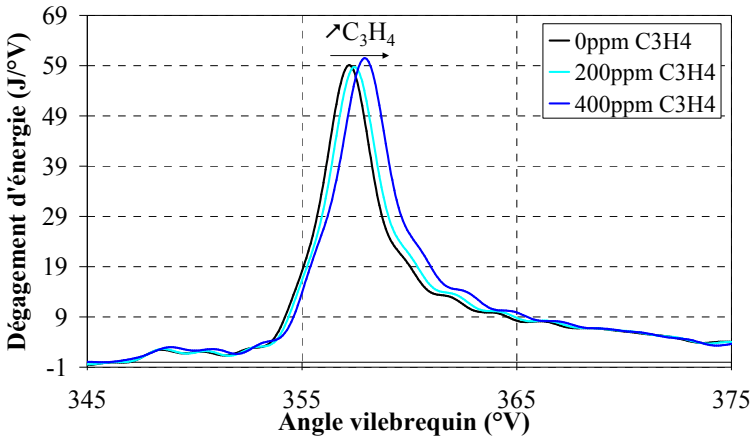


Figure VII.5-7 : Impact de l'ajout de 200, et 400ppm de C_3H_4 sur l'initiation et le déroulement de la combustion (Gazole EN590, Φ=0,73, N=1500tr/min, PMI=3bar)

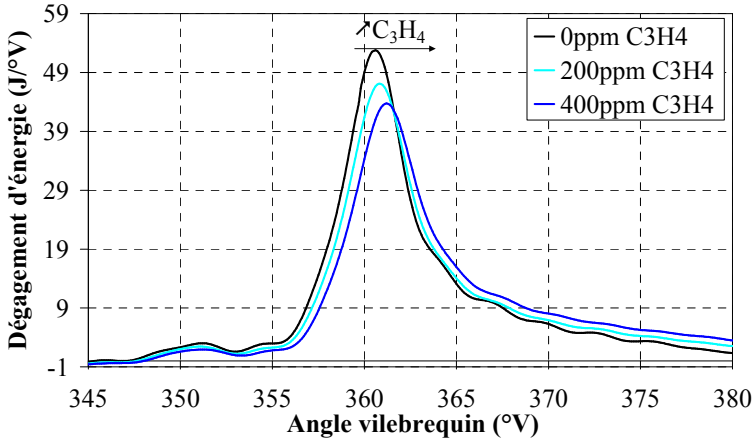


Figure VII.5-8 : Impact de l'ajout de 200, et 400ppm de C_3H_4 sur l'initiation et le déroulement de la combustion (Gazole EN590, Φ=0,73, N=2000tr/min, PMI=3bar)

VII.5.2.3. Influence de l'ajout d'oléfines sur les émissions de polluants

Comme nous ajoutions des espèces hydrocarbonées supplémentaires à l'admission, celles-ci vont entraîner une augmentation de la concentration initiale d'atomes de carbone, qui peut alors s'apparenter à une augmentation de richesse. Comme ces espèces hydrocarbonées ne semblent pas avoir un rôle chimique particulier sur la combustion, cela va entraîner une augmentation des quantités de HC imbrûlés et de CO à l'échappement.

VII.5.3. Récapitulatif de l'influence de l'ajout d'oléfines légères

L'ajout d'éthylène ou de propadiène semble n'avoir qu'un effet mineur sur l'initiation et le déroulement de la combustion dans les conditions de cette étude. En effet, même avec une adjonction très élevée d'éthylène, la combustion n'est pas sensiblement modifiée. Seul un léger retard dans le délai de la combustion principale, s'apparentant à une variation de richesse de mélange, est visible.

Ainsi, les oléfines présentes dans les gaz EGR n'induisent pas d'effet chimique important mais pourrait peut-être permettre une meilleure homogénéisation du mélange air/carburant du fait de l'allongement du délai d'auto-inflammation.

VII.6. Influence de l'ajout d'aldéhydes

L'influence de l'ajout d'aldéhydes sur l'oxydation des hydrocarbures, ainsi que sur l'initiation et le déroulement de la combustion n'a fait l'objet que de peu d'études, à l'exception du formaldéhyde [139;141;142;161]. Cependant, les teneurs en aldéhydes dans les gaz EGR ne sont pas négligeables, puisque les aldéhydes totaux peuvent être de l'ordre de 150-200ppmc. C'est pourquoi nous avons décidé de tester nos aldéhydes avec une teneur de 200ppmv en réacteur.

VII.6.1. Influence des aldéhydes sur l'oxydation des hydrocarbures

En réacteur, nous avons pu tester l'effet de deux aldéhydes (l'acétaldéhyde et le propanal) afin d'étudier l'impact de la longueur de la chaîne hydrocarbonée et l'influence de la fonction aldéhyde. Dans les deux cas, les espèces ont été ajoutées avec une teneur de 200ppmv.

VII.6.1.1. Influence de l'acétaldéhyde sur l'oxydation du mélange n-heptane/toluène (90/10)

L'ajout de l'acétaldéhyde n'a qu'un impact relativement faible sur l'oxydation du mélange n-heptane/toluène (90/10). En effet, l'acétaldéhyde n'a quasiment pas d'impact dans le domaine de flamme froide (Figure VII.6-1 phase 1) : peu de variation en terme de production d'intermédiaires tels que CO (Figure VII.6-1) ou CH_2O (Figure VII.6-2), ni de production de produits réactionnels tels que CO_2 (Figure VII.6-1) ou H_2O (Figure VII.6-2).

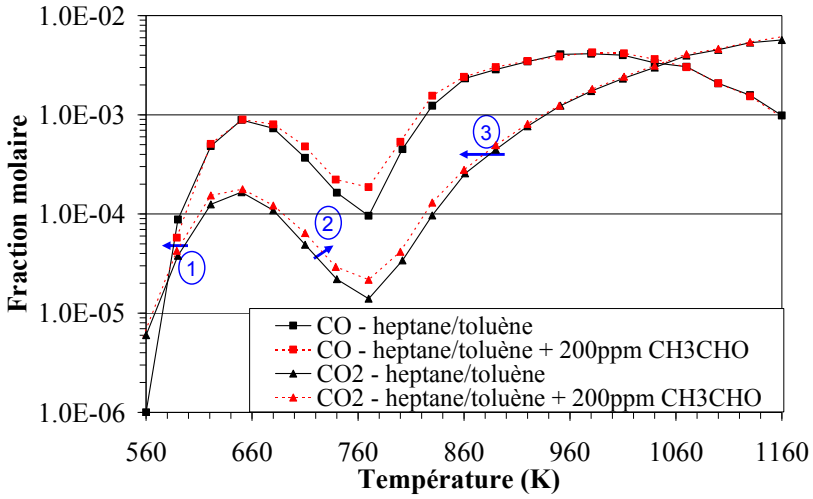


Figure VII.6-1 : Influence de l'ajout de 200ppm d'acétaldéhyde sur la production de CO et CO_2 (mélange n-heptane/toluène, Φ=0,75, P=10bar)

Cependant, dans le domaine NTC, la présence d'acétaldéhyde va atténuer "l'effet NTC", en atténuant la baisse de réactivité propre à ce domaine de température (Figure VII.6-1 phase 2 et Figure VII.6-2). Cette atténuation de l'effet NTC pourrait provenir du Mécanisme VII.6-1, producteur de radicaux OH° [162].

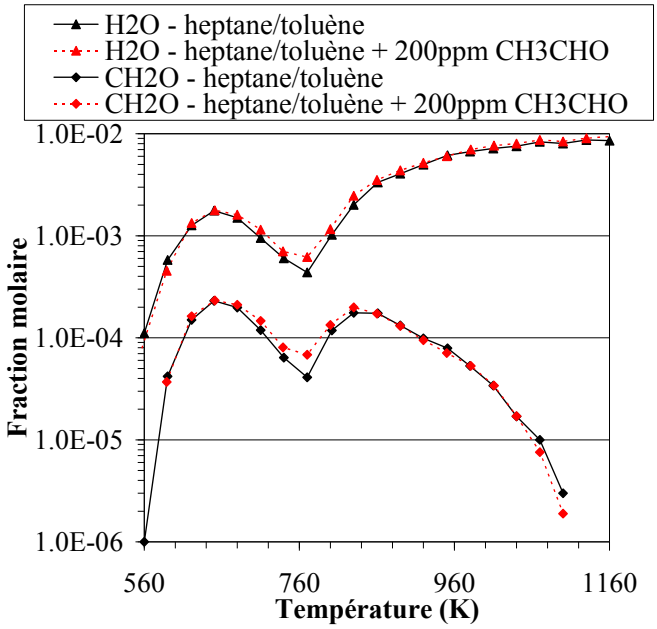


Figure VII.6-2 : Influence de l'ajout de 200ppm d'acétaldéhyde sur la production de H_2O et CH_2O (mélange n-heptane/toluène, Φ=0,75, P=10bar)

Mécanisme VII.6-1 :

$$CH_3CHO + HO_2^{\circ} \rightarrow CH_3CO + H_2O_2$$
$$H_2O_2 + M \rightarrow 2OH^{\circ} + M$$

L'atténuation de "l'effet NTC" va entraîner une "promotion" de l'oxydation du mélange n-heptane/toluène, dans le domaine de reprise de réactivité 760K-860 K (Figure VII.6-1 phase 3), car à iso-température la présence d'acétaldéhyde entraîne une plus grande production de CO, de CO_2 et de H_2O. Cette légère promotion pourrait provenir du Mécanisme VII.6-2 [162;163].

Mécanisme VII.6-2 :

$$CH_3CHO + O_2 \rightarrow CH_3CO^{\circ} + HO_2^{\circ}$$
$$CH_3CO^{\circ} + M \rightarrow CH_3^{\circ} + CO + M$$
$$CH_3^{\circ} + O_2 \rightarrow CH_2O + OH^{\circ}$$
$$CH_2O + OH^{\circ} \rightarrow CHO^{\circ} + H_2O$$
$$CHO^{\circ} \rightarrow CO + H^{\circ}$$
$$CHO^{\circ} + O_2 \rightarrow CO + HO_2^{\circ}$$

Ainsi, l'ajout d'acétaldéhyde semble promouvoir l'oxydation du mélange n-heptane/toluène dans le domaine des moyennes et hautes températures.

VII.6.1.2. Influence de l'acétaldéhyde sur l'oxydation du 1-octène

L'ajout d'acétaldéhyde sur l'oxydation du 1-octène a un effet similaire à celui observé lors de l'oxydation du mélange n-heptane/toluène. En effet, la présence d'acétaldéhyde permet d'atténuer l'effet NTC, l'amplitude ΔNTC étant de 248ppm dans le cas de l'ajout de 200ppm de CH_3CHO, et de 295ppm sans CH_3CHO.

Du fait de cette moindre diminution de réactivité dans le domaine NTC (Figure VII.6-3 phase 2) en présence de CH_3CHO, cela va promouvoir légèrement la flamme chaude (Figure VII.6-3 phase 3). La production de CO, CO_2 (Figure VII.6-3), H_2O et CH_2O (Figure VII.6-4) étant favorisée entre 760K et 900K en présence de CH_3CHO, cela se traduit par un plus grand degré d'avancement de la réaction d'oxydation du carburant.

Cependant, la présence de CH_3CHO permet de promouvoir légèrement plus la flamme froide que dans le cas de l'oxydation du mélange n-heptane/toluène (Figure VII.6-3 phase 1). En effet, entre 590K et 660K, la présence d'acétaldéhyde permet d'accroître la production de CO_2, et CO (Figure VII.6-3). Cette différence pourrait provenir du fait qu'une partie du CO, et donc aussi du CO_2, est produit, comme précédemment, via le Mécanisme VII.6-3, mais aussi parce qu'à basse température, l'oxydation des alcènes est plus lente que celle du n-heptane, ce qui permet aux Réaction VII.6-1 et Réaction VII.6-2 de devenir compétitives à l'oxydation du 1-octène, et permettre d'accroître, par la formation de radicaux, la vitesse d'oxydation.

Mécanisme VII.6-3 :

$$CH_3CHO + O_2 \rightarrow CH_3CO^{\circ} + HO_2^{\circ}$$
$$CH_3CO^{\circ} + M \rightarrow CH_3^{\circ} + CO + M$$

Réaction VII.6-1:

$$CH_3CHO + O_2 \rightarrow CH_3CO^{\circ} + HO_2^{\circ}$$

Réaction VII.6-2 :

$$CH_3CHO + O \rightarrow CH_3CO^{\circ} + OH^{\circ}$$

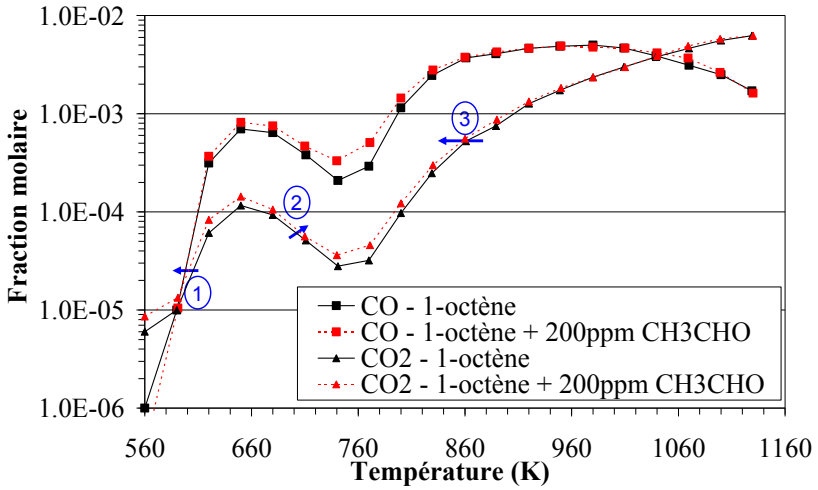


Figure VII.6-3 : Influence de l'ajout de 200ppm d'acétaldéhyde sur la production de CO et CO_2 (1-octène, Φ=0,75, P=10bar)

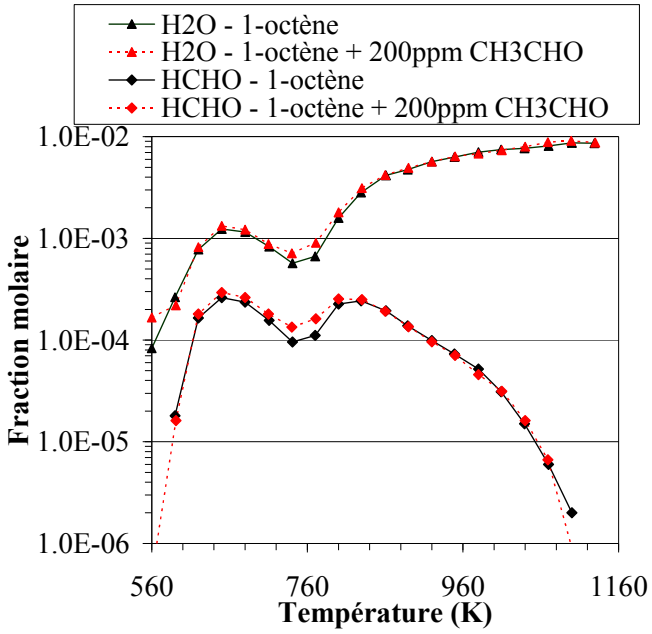


Figure VII.6-4 : Influence de l'ajout de 200ppm d'acétaldéhyde sur la production de H_2O et CH_2O (1-octène, Φ=0,75, P=10bar)

VII.6.1.3. Influence du propanal sur l'oxydation du mélange n-heptane/toluène (90/10)

L'ajout de propanal au mélange n-heptane/toluène entraîne une modification, au niveau de l'oxydation, proche de l'effet observé lors de l'ajout d'acétaldéhyde. L'ajout de 200ppm de propanal va entraîner une légère diminution de l'effet NTC (Figure VII.6-5 phase 1), l'amplitude ΔNTC étant alors de 193ppm avec du propanal au lieu de 245ppm sans.

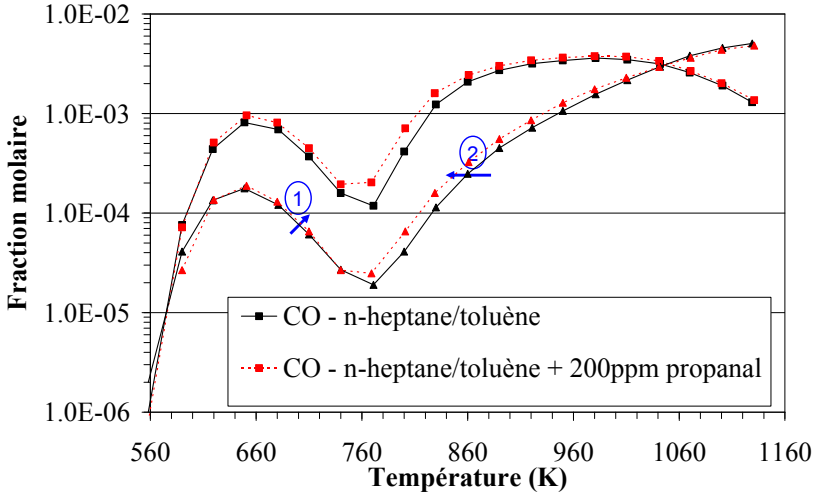


Figure VII.6-5 : Influence de l'ajout de 200ppm de propanal sur la production de CO et CO_2 (mélange n-heptane/toluène, Φ=0,75, P=10bar)

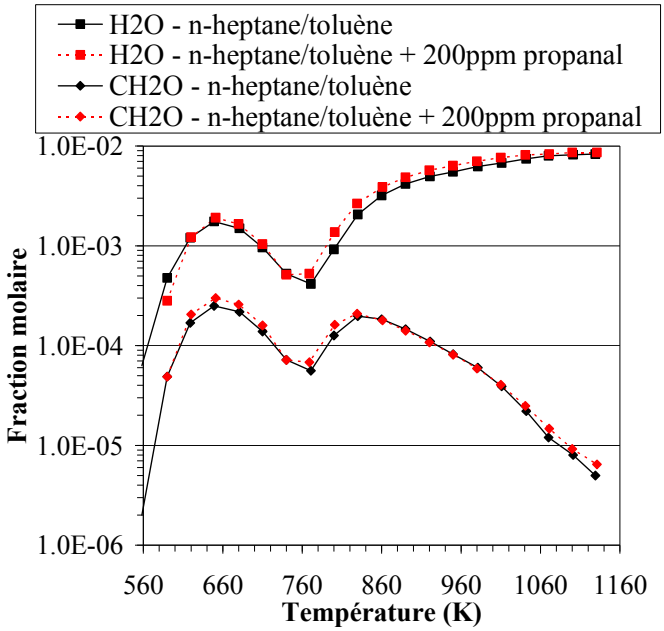


Figure VII.6-6 : Influence de l'ajout de 200ppm de propanal sur la production de H_2O et CH_2O (mélange n-heptane/toluène, Φ=0,75, P=10bar)

Cette diminution de l'effet NTC va, comme précédemment, entraîner une légère promotion de la flamme chaude (Figure VII.6-5 phase 2) par une production plus rapide de CO_2 (Figure VII.6-5) et de H_2O (Figure VII.6-6).

Même si le propanal n'a été que très peu étudié, il est fort probable que le mécanisme réactionnel de cette espèce soit proche de celui de l'acétaldéhyde, ce qui expliquerait l'effet quasi identique observé ici.

Ainsi, l'ajout d'aldéhydes permettrait d'entraîner une diminution de l'effet NTC, et donc de promouvoir l'oxydation des hydrocarbures dans le domaine des hautes températures. Cependant, il semblerait que les aldéhydes puissent avoir aussi un effet promoteur de la flamme froide d'oléfines, ce qui n'est pas le cas pour un mélange de type n-heptane/toluène.

VII.6.2. Influence de l'acétaldéhyde sur la combustion du gazole en mode HCCI

Comme l'acétaldéhyde était directement injecté dans le carburant, il était difficile de tester plusieurs teneurs d'incorporation. De plus, l'acétaldéhyde est fortement volatile (b.p. 20,8°C), ce qui limite son incorporation dans le gazole de base. En effet, au dessus de 1%vol. d'incorporation, lorsque le carburant traverse la pompe haute pression, le phénomène de cavitation devient trop important du fait d'une trop grande quantité de bulles de vapeur d'acétaldéhyde, et la pompe n'arrive plus à mettre le mélange sous pression. Une seule concentration d'incorporation a donc pu être testée : 1%vol.

Pour connaître l'influence de l'acétaldéhyde, le point de fonctionnement a été réalisé avec comme réglages constants par rapport au mélange de base gazole : Tx_{EGR}, Q_{air}, phasage injection, et surtout même quantité de gazole injectée afin de pouvoir tester le pouvoir réel de l'acétaldéhyde en tant qu'additif si il était injecté via les gaz EGR.

VII.6.2.1. Influence de l'ajout de l'acétaldéhyde sur l'initiation et le déroulement de la combustion

Quel que soit le régime moteur étudié, l'ajout de l'acétaldéhyde provoque un effet similaire. En effet, l'acétaldéhyde ne semble avoir aucun effet sur la flamme froide puisque le délai t_{FF} est constant avec ou sans ajout d'acétaldéhyde. Par contre, l'ajout de 1% d'acétaldéhyde a un effet non négligeable sur le délai de combustion principale, le délai étant plus court de 2,0°V dans le cas à 1500tr/min et plus court de 2,7°V dans le cas d'une combustion à 2000tr/min, ainsi que sur la durée de combustion car la durée de fin de combustion est réduite d'environ 1°V à 1500tr/min et 2000tr/min.

L'effet de l'acétaldéhyde est donc similaire en moteur et en réacteur. La promotion de la combustion principale pourrait donc être justifiée par les mêmes mécanismes que ceux énoncés précédemment.

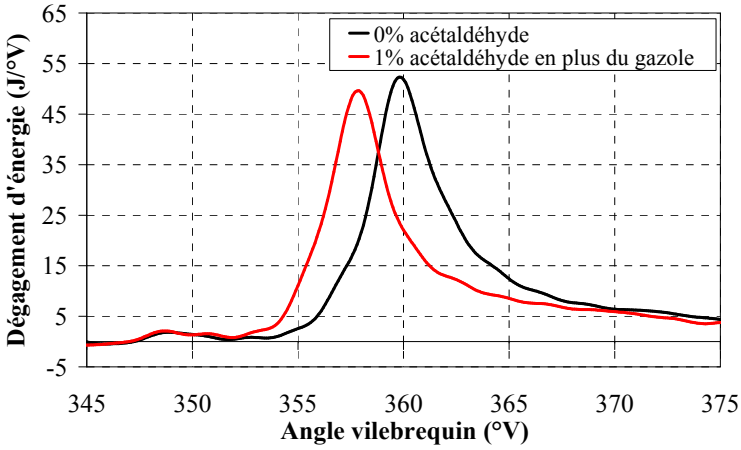


Figure VII.6-7 : Influence de l'incorporation supplémentaire de 1% d'acétaldéhyde dans le carburant sur le déroulement de la combustion (Gazole EN590, Φ=0,73, N=1500tr/min, PMI=3bar)

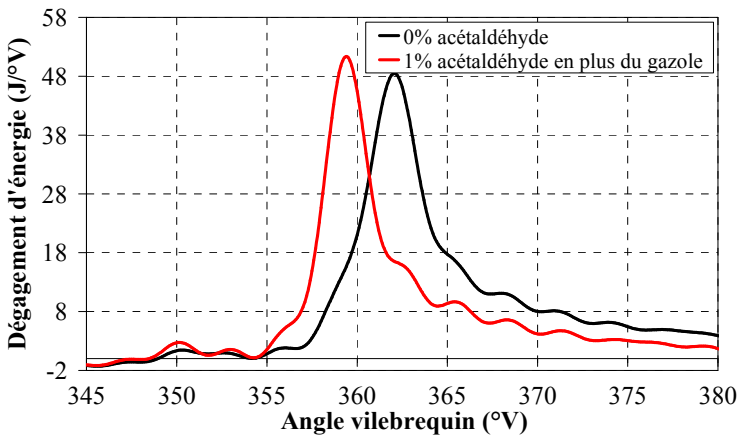


Figure VII.6-8 : Influence de l'incorporation supplémentaire de 1% d'acétaldéhyde dans le carburant sur déroulement de la combustion (Gazole EN590, Φ=0,73, N=2000tr/min, PMI=3bar)

Cependant, contrairement aux essais réalisés en réacteur, l'incorporation de 10% de 1-octène n'a pas modifié l'impact de l'acétaldéhyde. Ce non impact de la présence de 1-octène sur la réactivité de l'acétaldéhyde peut-être dû au fait que le 1-octène est incorporé en proportion relativement faible dans le carburant, mais aussi parce que les systèmes d'injection et de vaporisation diffèrent entre les essais en réacteur et en moteur, ce qui peut avoir un effet important sur le comportement chimique des espèces dans le domaine de flamme froide.

VII.6.2.2. Influence de l'ajout d'acétaldéhyde sur les émissions de polluants

L'ajout d'acétaldéhyde entraîne une baisse de HC imbrûlés totaux (-16% à 2000tr/min, et -6% à 1500tr/min), une baisse du CO (-29% à 2000tr/min, et -15% à 1500tr/min), accompagnées d'une augmentation des NO_X (+50% à 2000tr/min, et +40% à 1500tr/min).

Ainsi, l'effet chimique de l'acétaldéhyde est inverse de l'effet global connu de l'EGR. L'effet chimique de l'acétaldéhyde vient ainsi tempérer l'effet de l'EGR.

VII.6.3. Récapitulatif de l'influence de l'ajout d'aldéhydes

Nos travaux ont montré que l'injection d'aldéhydes entraîne une promotion de la combustion principale en limitant la baisse de réactivité dans le domaine NTC. L'effet chimique des aldéhydes est ainsi contraire à l'effet de dilution et thermodynamique de l'EGR. Cependant, il est intéressant de noter que selon le carburant de base, il semblerait que l'effet des aldéhydes puisse varier.

VII.7. Influence de l'ajout d'alcools

VII.7.1. Influence de l'ajout d'alcools sur l'oxydation des hydrocarbures

L'influence de l'ajout d'alcools sur l'oxydation des hydrocarbures a été testée avec deux alcools différents : le méthanol et l'éthanol, mais avec uniquement le mélange n-heptane/toluène.

VII.7.1.1. Influence de l'ajout de méthanol sur l'oxydation du mélange n-heptane/toluène

L'effet de l'éthanol est relativement faible dans le domaine de flamme froide. En effet, avec ou sans ajout de méthanol, il n'y a pas de variation de la production de CO et de CO_2 (Figure VII.7-1). Cependant, dans ce domaine de température, il semble tout de même que la réaction d'oxydation soit moins avancée, du fait d'une production moindre de H_2O, produit de réaction, au profit du CH_2O, intermédiaire de réaction (Figure VII.7-2).

Cette baisse de réactivité peut être expliquée dans le domaine des basses températures par la consommation d'O_2 par le méthanol au profit de la formation de CH_2O et de radicaux $HO_2°$ (Réaction VII.7-1 suivie de la Réaction VII.7-2). Le méthanol est alors consommateur de l'oxygène en présence, au détriment de l'oxydation des hydrocarbures, productrice de radicaux.

Réaction VII.7-1 : $CH_3OH + O_2 \rightarrow CH_2OH^{\circ} + HO_2^{\circ}$

Réaction VII.7-2 : $CH_2OH^{\circ} + O_2 \rightarrow CH_2O + HO_2^{\circ}$

Pourtant, à haute température, la présence de méthanol entraîne une légère promotion de la réaction d'oxydation (Figure VII.7-1 phase 1). Cette promotion de la réactivité dans le domaine des hautes températures est expliquée par Alzueta *et al.* [164] : dans le domaine NTC, la réaction prépondérante est la Réaction VII.7-3, propice à la formation de H_2O_2 qui vont pouvoir réagir à haute température.

Réaction VII.7-3 : $CH_3OH + HO_2^{\circ} \rightarrow CH_2OH^{\circ} + H_2O_2$

À haute température, la molécule H_2O_2 va réagir, entre autres, via la Réaction VII.7-4 productrices de radicaux OH° et HO_2°, ce qui peut expliquer le regain de réactivité à haute température par la présence de méthanol.

Réaction VII.7-4 : $H_2O_2 + M \rightarrow 2OH^{\circ} + M$

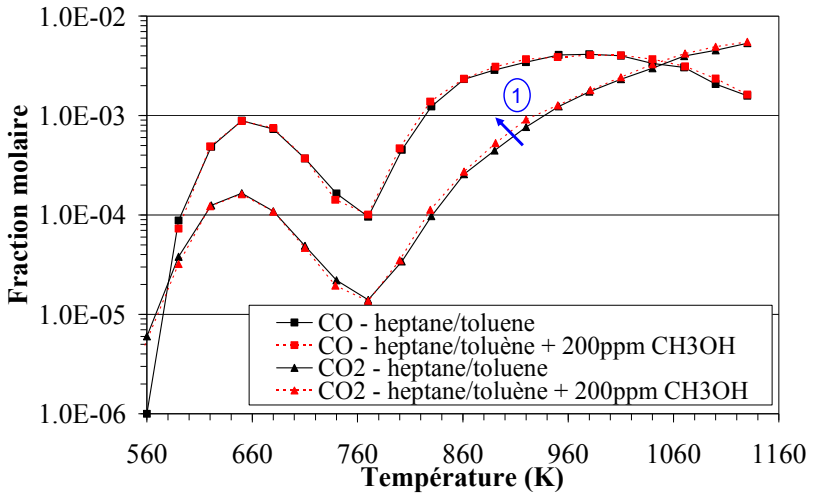


Figure VII.7-1 : Influence de l'ajout de 200ppm de méthanol sur la production de CO et CO_2 (n-heptane/toluène, P=10bar, Φ=0,75)

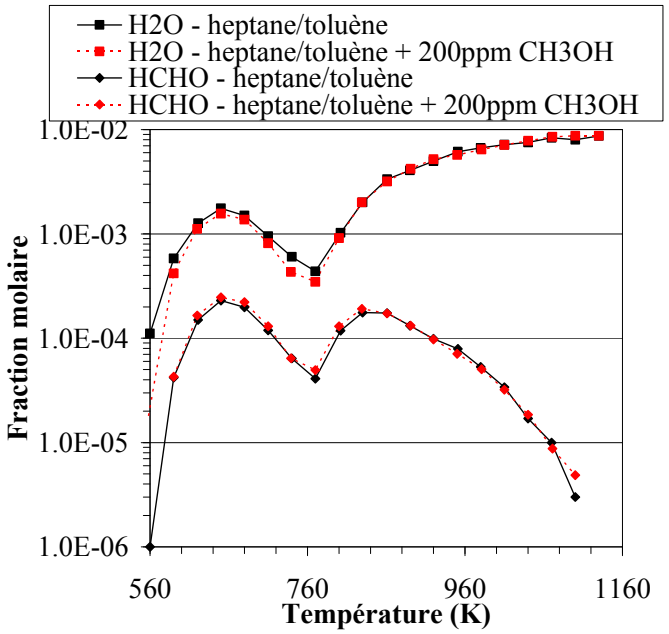


Figure VII.7-2 : Influence de l'ajout de 200ppm de méthanol sur la production de H_2O et CH_2O (n-heptane/toluène, P=10bar, Φ=0,75)

VII.7.1.2. Influence de l'ajout d'éthanol sur l'oxydation du mélange n-heptane/toluène

Globalement, l'effet de l'éthanol sur l'oxydation du n-heptane/toluène est similaire à l'effet de l'ajout du méthanol : peu d'effet dans le domaine de la flamme froide, une baisse plus importante de la réactivité dans le domaine NTC (Figure VII.7-3 phase 1), et une très légère promotion de l'oxydation dans le domaine des hautes températures (Figure VII.7-3 phase 2 et Figure VII.7-4).

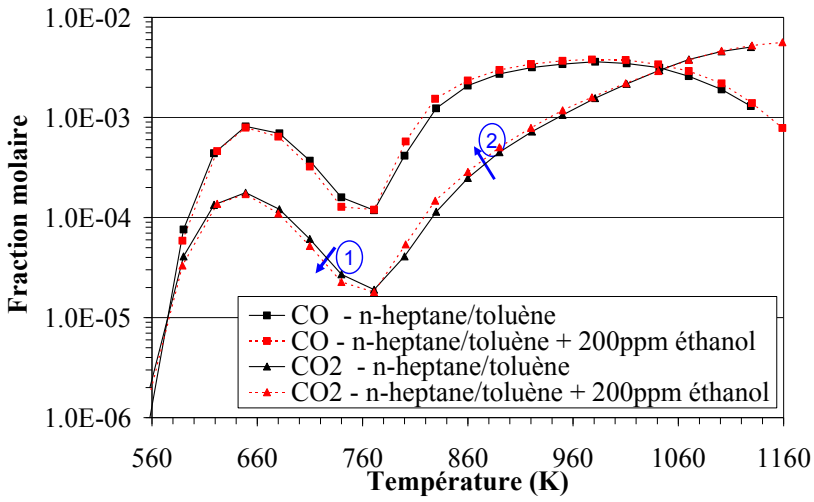


Figure VII.7-3 : Influence de l'ajout de 200ppm d'éthanol sur la production de CO et CO_2 (n-heptane/toluène, P=10bar, Φ=0,75)

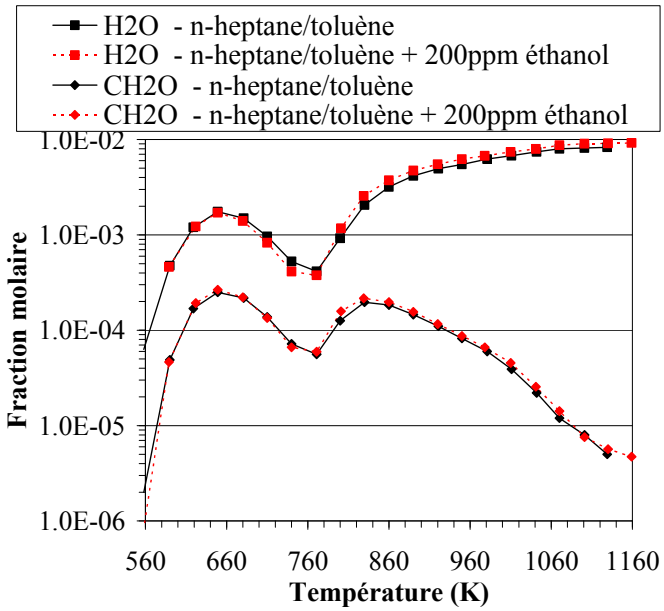


Figure VII.7-4 : Influence de l'ajout de 200ppm d'éthanol sur la production de H_2O et CH_2O (n-heptane/toluène, P=10bar, Φ=0,75)

Ainsi, l'ajout d'alcools semble avoir un effet légèrement inhibiteur à basse température ainsi que dans le domaine NTC et un très léger effet promoteur à haute température.

VII.7.2. Influence de l'ajout d'éthanol sur la combustion du gazole en mode HCCI

L'éthanol a été incorporé dans le carburant avec une teneur de 1% dans le mélange gazole EN590/EMHV (99/1), comme cette incorporation n'avait pas un effet vraiment significatif, une teneur de 10% a aussi été incorporée dans le mélange gazole EN590/EMHV (89/11).

Pour tester l'influence de l'éthanol, le point de fonctionnement a été réalisé avec comme réglages constants par rapport au mélange de base gazole/EMHV : Tx_{EGR}, Q_{air}, phasage injection, et surtout même quantité injectée de gazole/EMHV afin de pouvoir tester le pouvoir réel de l'éthanol en tant qu'additif si celui-ci était injecté directement via les gaz EGR.

VII.7.2.1. Influence de l'ajout d'éthanol sur la combustion

L'ajout de 1% d'éthanol en plus du carburant a permis de retarder l'initiation de la combustion de 2,5°V à 1500tr/min (Figure VII.7-5) et de 2,0°V à 2000tr/min (Figure VII.7-6), et de rallonger la durée de fin de combustion de 1,2°V à 1500tr/min, et de 1,1°V à 2000tr/min. L'ajout de 10% d'éthanol en plus du carburant a permis de retarder l'initiation de 13,0°V à 1500tr/min et de 13,5°V à 2000tr/min et de rallonger la durée de combustion de 8,8°V à 1500tr/min, et de 13,1°V à 2000tr/min.

Il semble ainsi que l'éthanol n'ait pas d'effet promoteur sur la combustion principale, ou si faible que celui-ci est contrecarré par l'effet de la variation de richesse car l'éthanol est rajouté en plus du carburant, ce qui augmente la richesse du mélange et donc ralentit la combustion. Des résultats similaires ont été montrés par A. Dubreuil [165], où l'éthanol est beaucoup moins réactif que le n-heptane et entraîne donc un rallongement du délai d'auto-inflammation lorsque l'éthanol est incorporé à la place du n-heptane. Dans notre cas, l'éthanol est ajouté en plus du carburant, donc si l'éthanol a déjà un effet inhibiteur, ce phénomène va être renforcé par l'augmentation de la richesse. L'éthanol aurait alors plutôt un effet inhibiteur sur l'initiation de la combustion principale.

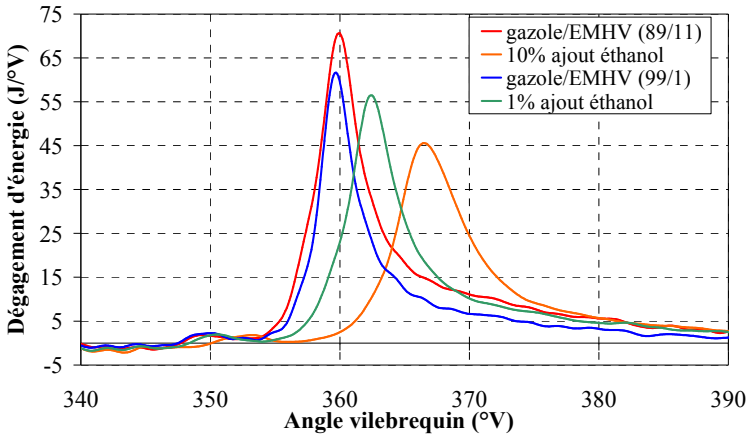


Figure VII.7-5 : Impact de l'incorporation de 1% et 10% d'éthanol sur l'initiation et le déroulement de la combustion (Gazole EN590, Φ=0,73, N=1500tr/min, PMI=3bar)

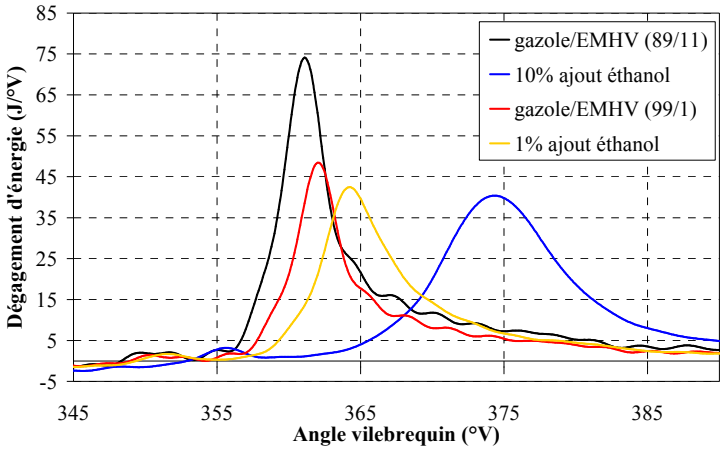


Figure VII.7-6 : Impact de l'incorporation de 1% et 10% d'éthanol sur l'initiation et le déroulement de la combustion (Gazole EN590, Φ=0,73, N=2000tr/min, PMI=3bar)

Pour ce cas-ci, les essais en réacteur ne semblent pas pouvoir expliquer les essais en moteur. Le méthanol étant incorporé avec le carburant, cela lui laisse peu de temps pour réagir avec l'air, ce qui est moins propice à la formation de radicaux et à la promotion de l'oxydation du carburant. De plus, comme pour l'ajout d'oléfines, l'effet visible pourrait plutôt provenir de l'effet richesse qui serait dans ce cas-ci prépondérant.

VII.7.3. Récapitulatif de l'influence de l'ajout d'alcools

Les essais en réacteur et en moteur ont abouti à des résultats différents. En effet, les essais en réacteur indiquent une légère promotion de l'oxydation des hydrocarbures dans le domaine des hautes températures, tandis que les essais en moteur montrent une réelle inhibition de la combustion principale. Cependant, comme l'éthanol n'était pas injecté en moteur via l'EGR, i.e. à l'état gazeux, cela pourrait modifier l'effet escompté.

Des essais réalisés dans des conditions plus proches de celles réelles, où l'éthanol est recyclé via les gaz EGR, seraient donc à prévoir pour valider l'effet de cette espèce sur la combustion. Cependant, *a priori*, l'éthanol semble n'avoir qu'un très faible effet chimique, comme c'est le cas pour l'éthylène et le propadiène, et les effets visibles en moteur se résumeraient plutôt à un effet de la variation de richesse.

VII.8. Impact de l'ajout simultané de deux espèces

Suite aux études précédentes, l'effet de chacune des espèces était connu, nous nous sommes alors demandés si l'ajout de deux espèces entraînait un effet additionnel ou si l'effet global différait de la somme des deux effets individuels.

VII.8.1. Influence de l'ajout de NO avec de l'éthylène

L'ajout simultané de NO et d'éthylène a renforcé l'effet inhibiteur de ces deux espèces dans le domaine de la flamme froide. En effet, en présence d'éthylène et de NO, le début de la réaction d'oxydation ne s'initie qu'à partir de 650K (Figure VII.8-1 et Figure VII.8-2). De même, dans le domaine des hautes températures, à partir de 950K, la décroissance des teneurs en CO est beaucoup plus rapide qu'en présence d'une seule des deux espèces (Figure VII.8-1 et Figure VII.8-2).

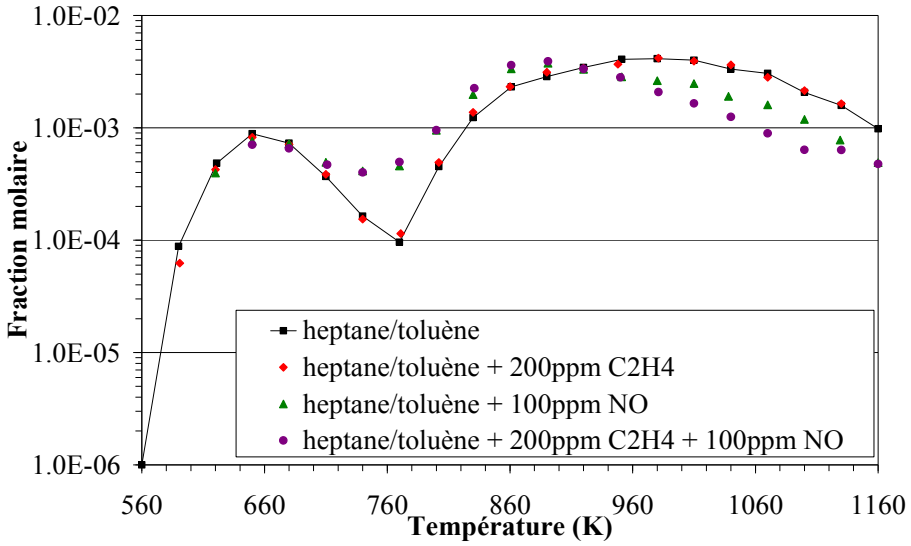


Figure VII.8-1 : Influence de l'ajout de 200ppm de C_2H_4 et de 100ppm de NO, simultanément ou non sur la production de CO (mélange n-heptane/toluène, P=10bar, Φ=0,75)

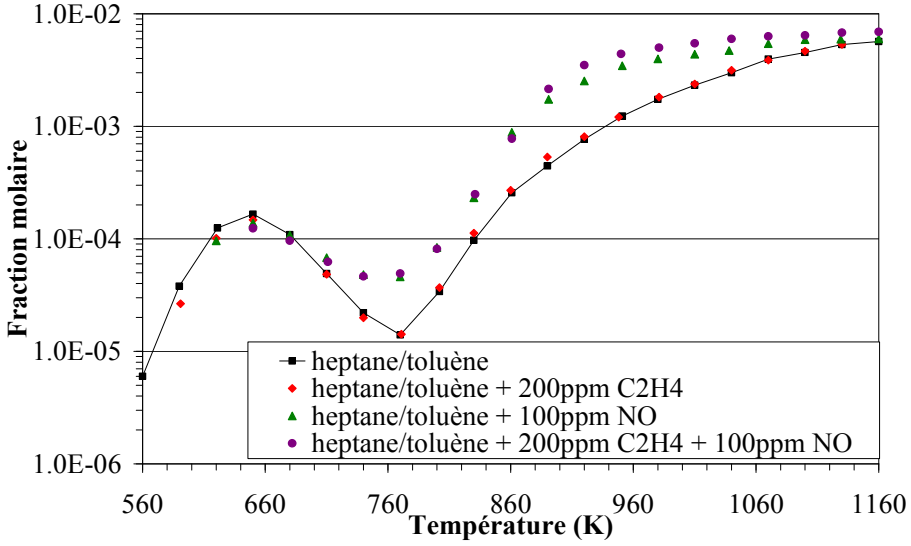


Figure VII.8-2 : Influence de l'ajout de 200ppm de C_2H_4 et de 100ppm de NO, simultanément ou non sur la production de CO_2 (mélange n-heptane/toluène, P=10bar, Φ=0,75)

L'effet inhibiteur consécutif à l'ajout d'éthylène combiné avec du NO pourrait être expliqué par le Mécanisme VII.8-1. La promotion de l'oxydation de l'éthylène par le NO pourrait être expliquée par le Mécanisme VII.8-2 [160]. L'oxydation complexe de l'éthylène par le NO a aussi fait l'objet d'une étude de Doughty *et al.* [131].

Mécanisme VII.8-1 :

$$C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_3 + H_2O$$
$$C_2H_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + HCO$$
$$CH_2O + OH \rightarrow HCO + H_2O$$
$$HCO + O_2 \rightarrow HO_2 + CO$$
$$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$$
$$NO + OH + M \rightarrow HONO + M$$
$$NO_2 + HO_2 \rightarrow HONO + O_2$$

Mécanisme VII.8-2 :

$$NO + HO_2 \rightarrow NO_2 + OH$$
$$NO_2 + H \rightarrow NO + OH$$
$$C_2H_4 + OH \rightarrow C_2H_3 + H_2O$$

Il semblerait ainsi qu'il y ait une synergie des effets de NO et C_2H_4, et donc que l'effet inhibiteur soit renforcé à basse température, et l'effet promoteur accru à haute température.

VII.8.2. Influence de l'ajout de NO avec du méthanol

L'ajout de 100ppm de NO avec 200ppm de méthanol ne semble pas indiquer de synergie. En effet, si on observe les courbes de production de CO (Figure VII.8-3) et de CO_2 (Figure VII.8-4), l'effet du NO+méthanol n'est en fait que la somme de l'effet du NO et du méthanol. Comme le méthanol n'a quasiment pas d'effet sur la combustion, il semblerait qu'il ne puisse pas y avoir d'amplification de cet effet même par l'ajout de NO.

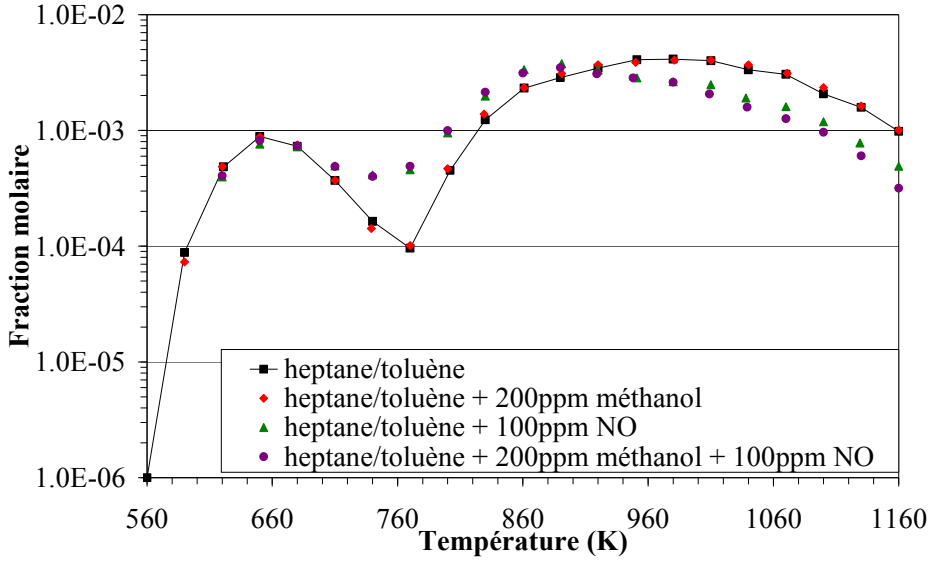


Figure VII.8-3 : Influence de l'ajout de 200ppm de méthanol et de 100ppm de NO, simultanément ou non sur la production de CO (mélange n-heptane/toluène, P=10bar, Φ=0,75)

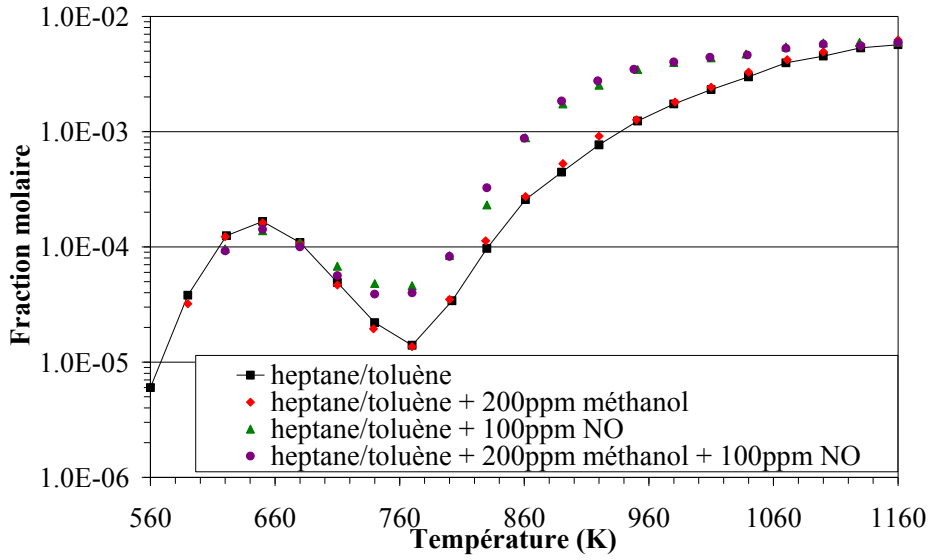


Figure VII.8-4 : Influence de l'ajout de 200ppm de méthanol et de 100ppm de NO, simultanément ou non sur la production de CO_2 (mélange n-heptane/toluène, P=10bar, Φ=0,75)

VII.8.3. Influence de l'ajout de l'éthylène avec du méthanol

L'ajout de 200ppm d'éthylène et de 200ppm de méthanol ne semble pas présenter de synergie. En effet, le faible impact de l'ajout de ces molécules sur la combustion n'est autre que la somme de l'effet de chacune des molécules (Figure VII.8-5 et Figure VII.8-6). Chacune de ces espèces ayant un impact faible sur la combustion, il ne semble pas possible d'obtenir un effet plus significatif sur l'oxydation des hydrocarbures en combinant ensemble des oléfines légères et des alcools.

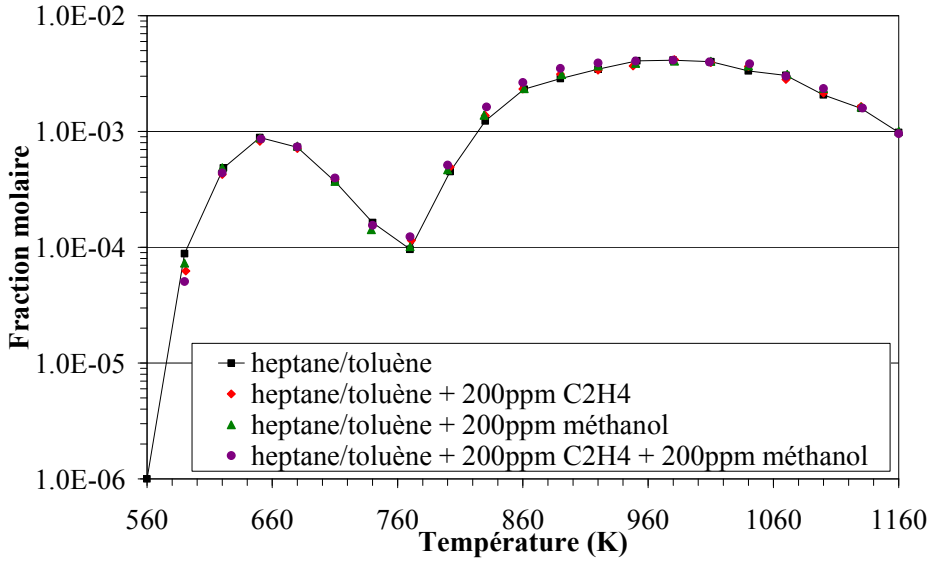


Figure VII.8-5 : Influence de l'ajout de 200ppm de C_2H_4 et de 200ppm de méthanol, simultanément ou non sur la production de CO (mélange n-heptane/toluène, P=10bar, Φ=0,75)

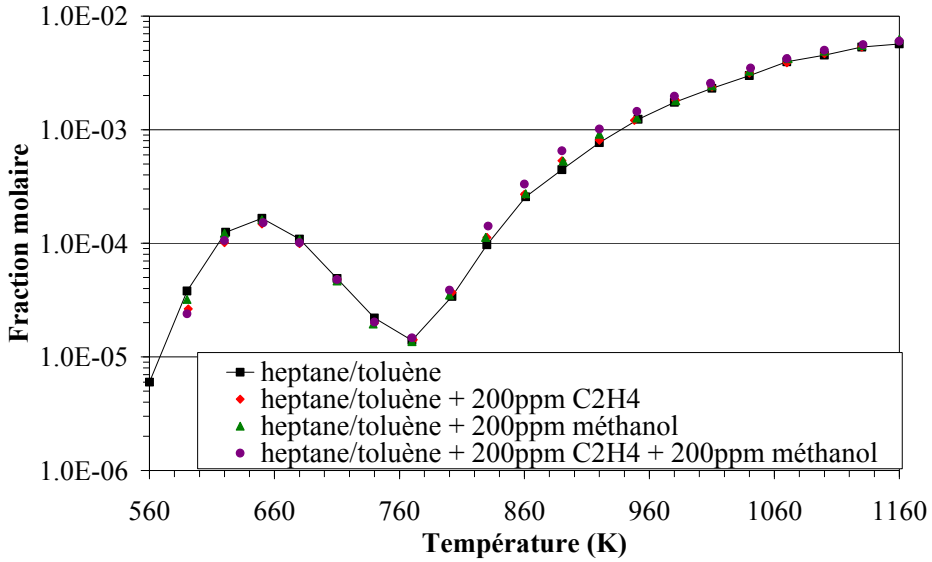


Figure VII.8-6 : Influence de l'ajout de 200ppm de C_2H_4 et de 200ppm de méthanol, simultanément ou non sur la production de CO_2 (mélange n-heptane/toluène, P=10bar, Φ=0,75)

VII.8.4. Influence de l'ajout de NO avec de l'acétaldéhyde

Par l'ajout simultané de NO et de CH_3CHO, un effet synergétique est visible. En effet, contrairement aux essais NO+méthanol et C_2H_4+méthanol, l'effet du NO avec de l'acétaldéhyde n'est pas similaire à l'addition des deux effets.

Globalement, à basse température, il n'y a pas d'effet simultané de l'ajout des deux espèces (Figure VII.8-7 et Figure VII.8-8). Mais à partir de 660K, la diminution de l'effet NTC n'est plus proportionnelle à la diminution de l'effet NTC par les deux espèces, i.e. l'effet du NO semblerait ainsi diminué par la présence d'acétaldéhyde (Figure VII.8-8). Ce phénomène est d'ailleurs plus significatif à haute température (>900K) : l'acétaldéhyde seul n'a aucun effet sur l'oxydation dans ce domaine de température, NO quant à lui a un effet promoteur significatif. Pourtant, à partir de 900K, la décroissance du CO est beaucoup plus lente avec l'ajout de NO+acétaldéhyde que dans le cas où NO est ajouté seul au mélange réactionnel.

Il y a ainsi un effet de synergie entre les effets de NO et de l'acétaldéhyde sur l'oxydation des hydrocarbures. Il semblerait ainsi que la présence d'aldéhydes permettrait de réduire l'effet promoteur du NO à haute température.

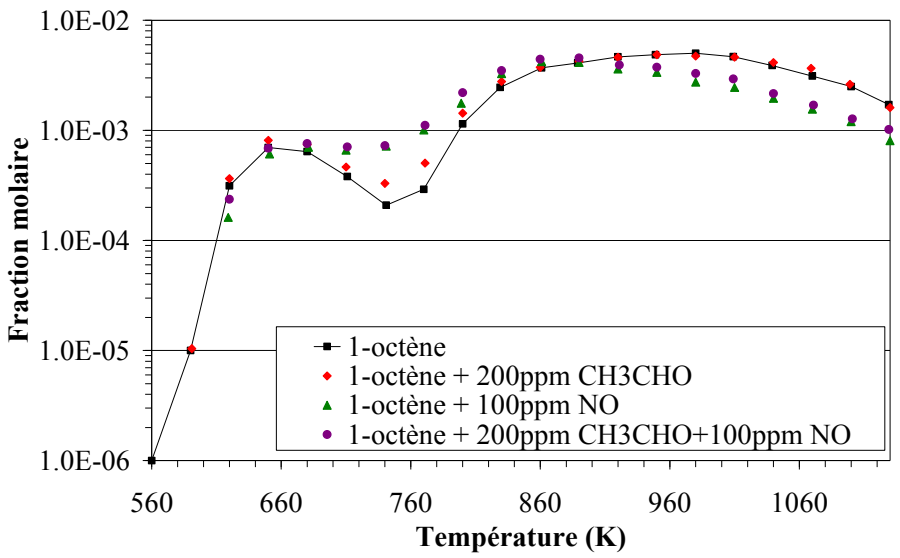


Figure VII.8-7 : Influence de l'ajout de 200ppm d'acétaldéhyde et de 100ppm de NO, simultanément ou non sur la production de CO (1-octène, P=10bar, Φ=0,75)

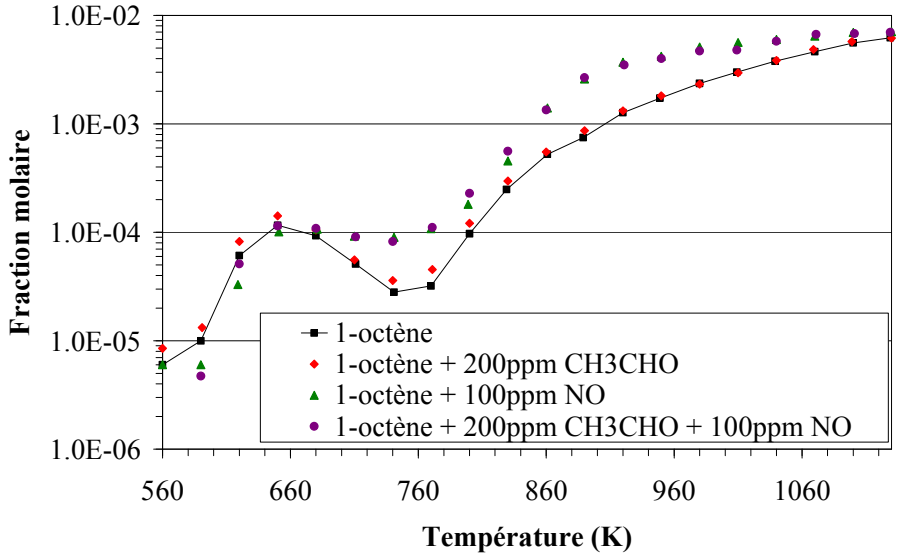


Figure VII.8-8 : Influence de l'ajout de 200ppm d'acétaldéhyde et de 100ppm de NO, simultanément ou non sur la production de CO_2 (1-octène, P=10bar, Φ=0,75)

VII.8.5. Influence de l'ajout d'éthanol et de propanal

Dans le domaine de flamme froide, l'ajout simultané d'éthanol et de propanal entraîne une diminution de l'initiation de la réaction d'oxydation (Figure VII.8-9 et Figure VII.8-10). Cependant, à partir de 660K, l'effet légèrement promoteur du propanal est renforcé en diminuant l'effet NTC et en permettant à l'oxydation de la flamme principale de s'initier plus tôt (la production de CO la plus basse se situant autour de 755K au lieu de 770K). De plus, à plus hautes températures et ce jusqu'à env. 960K, l'effet sur la production de CO et de CO_2 est beaucoup plus grand par l'ajout simultané d'éthanol et de propanal que par l'éthanol ou le propanal seul.

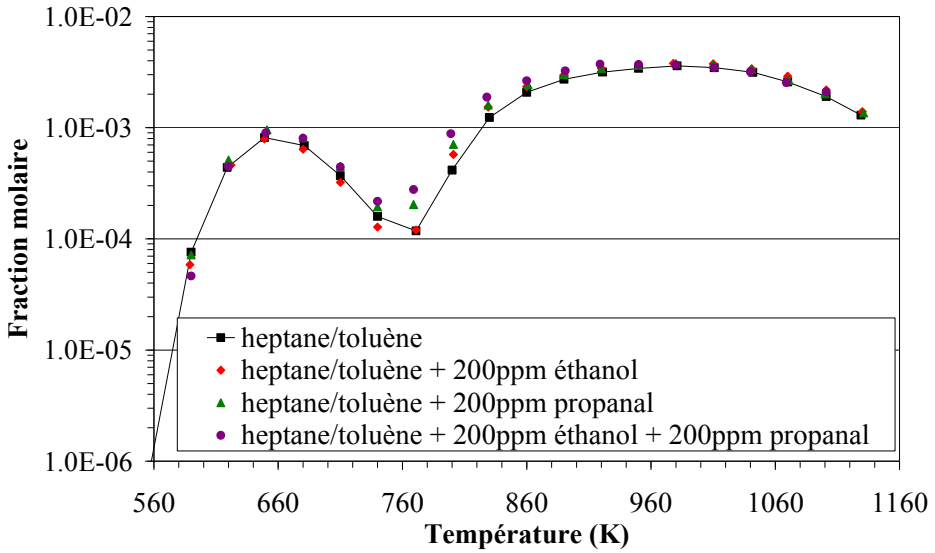


Figure VII.8-9 : Influence de l'ajout de 200ppm d'éthanol et de 200ppm de propanal, simultanément ou non sur la production de CO (1-octène, P=10bar, Φ=0,75)

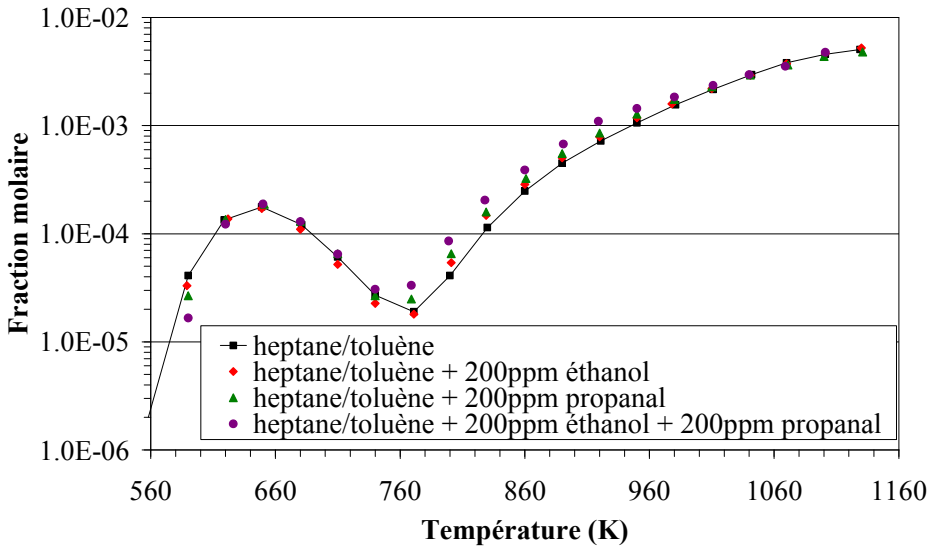


Figure VII.8-10 : Influence de l'ajout de 200ppm d'éthanol et de 200ppm de propanal, simultanément ou non sur la production de CO_2 (1-octène, P=10bar, Φ=0,75)

Ainsi, l'ajout simultané d'un alcool et d'un aldéhyde permettrait de diminuer fortement l'effet NTC, et de promouvoir de manière plus significative la combustion principale.

VII.8.6. Récapitulatif de l'influence de l'ajout simultané de deux molécules

Notre étude indique que chacune des espèces composantes des gaz EGR étudiées individuellement ne suffit pas à quantifier l'effet chimique de l'EGR. En effet, il s'avère que lorsque plusieurs des molécules sont ajoutées ensemble, l'effet visible sur la combustion n'est pas, dans certains cas, l'addition des effets individuels.

Il semblerait ainsi que les alcools combinés au NO ou à des oléfines légères n'entraînent aucun effet particulier. Par contre, NO combiné à des oléfines légères entraîne un effet inhibiteur amplifié des réactions d'oxydation de la flamme froide et un effet promoteur amplifié à haute température ; NO combiné aux aldéhydes permet par contre d'atténuer l'effet de NO ; les alcools combinés aux aldéhydes permettent de diminuer de manière plus intense l'effet NTC, et surtout de promouvoir les réactions d'oxydation à haute température.

VII.9. Conclusion

Cette étude a permis ainsi de mettre en exergue l'effet chimique de certaines espèces composantes des gaz EGR. En effet, il apparaît que les NO_X, CO, et aldéhydes permettent de promouvoir l'initiation et le déroulement de la combustion principale tandis que les oléfines légères et les alcools permettent de retarder la combustion (Tableau VII.9-1).

Tableau VII.9-1 : Impact de certaines espèces composantes des gaz EGR sur l'initiation de la combustion principale et le déroulement de la fin de la combustion, essais réalisés en moteur HCCI

Espèces ajoutées	initiation de la combustion principale	durée de fin de combustion
NO_X	promotion	↘ importante
CO	légère promotion	↘
C_2H_4	légère inhibition	≈
C_3H_4	légère inhibition	↘
aldéhydes	promotion	↘
alcools	inhibition	↗

Il est important de constater que certaines espèces peuvent ainsi atténuer l'effet de dilution et l'effet thermodynamique de l'EGR en promouvant la combustion, en permettant de faire décroître les émissions de HC et CO, mais en entraînant une augmentation des NO_X. La chimie des molécules présentes dans les gaz EGR peut ainsi, dans certains cas, avoir un effet non négligeable sur l'initiation de la combustion.

Ainsi la gestion optimisée de la composition des gaz EGR pourrait permettre un meilleur contrôle de la combustion. Cependant, cette gestion s'annonce complexe de par les résultats obtenus sur l'effet simultané des espèces présentes dans l'EGR. En effet, il s'avère que lorsque certaines espèces sont ajoutées ensemble, elles peuvent interagir et entraîner, sur l'oxydation des hydrocarbures, un effet différent de la simple combinaison des effets individuels provenant des molécules seules (Tableau VII.9-2).

Tableau VII.9-2 : Influence de l'ajout simultané de deux espèces sur l'oxydation des hydrocarbures, essais réalisés en réacteur

Espèces ajoutées	Effet sur l'oxydation des hydrocarbures
NO + oléfines	amplification de l'inhibition des réactions d'oxydation à basse température amplification de la promotion des réactions d'oxydation à haute température
NO + alcools	pas de synergie
NO + aldéhydes	atténuation de l'effet du NO
oléfines + alcools	pas de synergie
aldéhydes + alcools	diminution importante de l'effet NTC promotion des réactions d'oxydation à haute température

VIII

Discussion

Table des matières du chapitre VIII

VIII.1. Vers quelle composition optimale de gaz EGR ? 254

VIII.2. Vers quelle formulation de carburant pour obtenir la "meilleure" composition de gaz EGR ?... 255

VIII.3. Vers quels calages des paramètres de fonctionnement moteur pour une "meilleure" composition des gaz EGR ?..... 256

VIII.4. Bilan et perspectives 257

L'objectif de cette thèse était d'arriver à déterminer l'effet chimique de l'EGR, utilisée à fort taux dans les moteurs HCCI, dans l'espoir de pouvoir mieux contrôler l'initiation et le déroulement de la combustion, de pouvoir proposer des axes de formulation de carburants mieux adaptés et ainsi de pouvoir étendre le domaine de fonctionnement en mode HCCI. Cependant, ces améliorations ne doivent pas être obtenues au détriment des avantages actuels offerts par le mode HCCI : de faibles émissions de NO_X, de particules, et un rendement moteur proche de celui du Diesel conventionnel.

Peu d'études ont montré le lien entre initiation et déroulement de la combustion avec l'étendue du domaine de fonctionnement d'un moteur ; toutefois, il a été montré que pour accroître le domaine de fonctionnement HCCI il fallait privilégier un plus grand délai d'auto-inflammation combiné à une durée de combustion plus courte [145]. Ces deux aspects sont d'ailleurs en parfaite adéquation avec le fait qu'il faille obtenir une meilleure homogénéisation pour conserver des taux d'émissions de particules faibles, et avec l'utilisation d'un fort taux d'EGR pour calmer la combustion et pour conserver des taux d'émissions de NO_X faibles. De plus, diminuer la durée de fin de combustion, i.e. la durée entre le pic principal de dégagement de chaleur et la fin de la combustion, permet, dans la plupart des cas, d'abaisser les émissions de fumées et surtout de conserver un bon rendement moteur.

De surcroît, il a été montré que les carburants ayant la durée de combustion la plus courte en mode HCCI, quel que soit le délai d'auto-inflammation, avait le domaine de fonctionnement en condition HCCI le plus étendu, ce qui laisse à penser que la durée de combustion est le paramètre le plus important en comparaison au délai d'auto-inflammation.

Il a été montré dans le chapitre précédent que certaines espèces composantes des gaz EGR avaient un impact significatif sur l'initiation de la combustion, en la promouvant ou en l'inhibant, ce qui permettrait d'obtenir une voie d'action sur le contrôle de la combustion HCCI. Cependant, cette nouvelle voie d'investigation est d'utilisation complexe puisqu'elle a un impact direct sur le contrôle de la combustion mais dépend elle-même de la formulation du carburant, des paramètres de fonctionnement du moteur et des solutions technologiques utilisés. Ainsi, cet ensemble de paramètres va influencer directement l'initiation et le déroulement de la combustion mais va aussi pouvoir influencer la combustion indirectement en faisant varier la composition des gaz EGR (Figure VII.9-1).

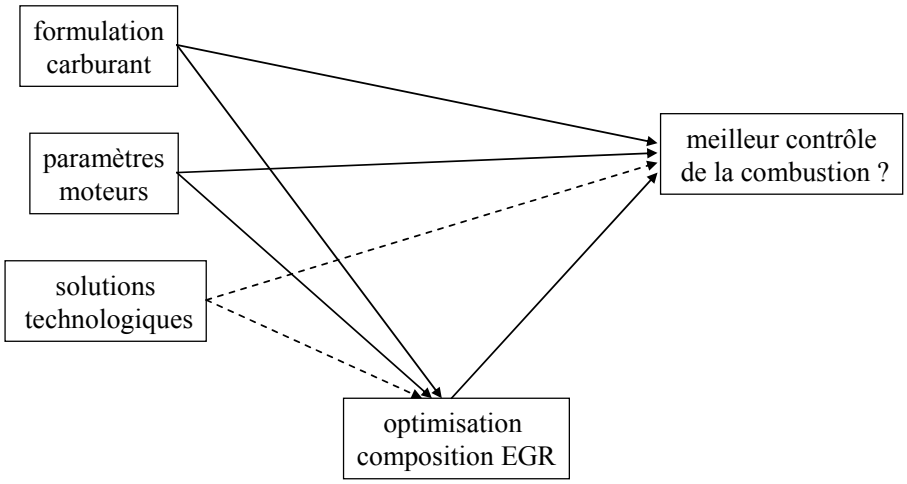


Figure VII.9-1 : Schématisation des voies possibles d'optimisation du contrôle de la combustion HCCI (en ligne pleine, les voies ayant fait l'objet d'une étude pour cette thèse, et en pointillés, les voies non abordées)

L'intérêt de cette discussion est de dégager les axes de compromis entre formulations de carburants, optimisation des paramètres moteur et composition EGR afin d'accroître au mieux le contrôle de la combustion HCCI. L'influence des solutions technologiques sur la composition EGR et sur le contrôle de la combustion n'a pas été abordée dans cette thèse car l'architecture du moteur est restée identique durant toutes les expériences (système Common-Rail, multi-injections, concept NADI, ...), l'influence de l'architecture du moteur sur la combustion faisant l'objet de la thèse de M. André [166], intitulée "Potentiel de la combustion HCCI et injection précoce".

VIII.1. Vers quelle composition optimale de gaz EGR ?

Comme présenté dans le chapitre VII, l'influence des gaz EGR sur l'initiation et le déroulement de la combustion dépend des espèces entrant dans leur composition, certaines étant bénéfiques et d'autres néfastes (Tableau VIII.1-1). Comme le domaine HCCI pourrait être étendu grâce à un délai d'auto-inflammation plus long et une durée de combustion plus courte, il a été considéré qu'un allongement du délai d'auto-inflammation ainsi qu'un raccourcissement de la durée de fin de combustion étaient des effets bénéfiques. La composition EGR optimale, pour accroître le domaine de fonctionnement en condition HCCI existant, serait ainsi celle permettant d'obtenir un délai d'auto-inflammation relativement long tout en diminuant la durée de fin de combustion.

D'après le Tableau VIII.1-1, il ne semble pas, *a priori*, qu'une seule des espèces puisse à la fois retarder le délai d'initiation de manière importante, et promouvoir le déroulement de la combustion, seule la recirculation d'oléfines semble propice au contrôle de la combustion HCCI, mais son effet est relativement faible.

Tableau VIII.1-1 : Influence de certaines espèces composantes de l'EGR sur le délai d'auto-inflammation et sur la durée de fin de combustion (+ : effet bénéfique, - : effet néfaste, 0 : aucun effet)

Espèce	délai de combustion principale	durée de fin de combustion
NO / NO_2	--	++
CO	-	+
C_2H_4	+	0
C_3H_4	+	+
aldéhydes	-	+
alcools	++	--

Comme il semble que, pour accroître le domaine de fonctionnement HCCI, il soit plus judicieux de privilégier la durée de combustion même au détriment du délai d'auto-inflammation (le délai pouvant être allongé par d'autres artifices), il apparaît alors qu'il faudrait favoriser la présence des aldéhydes et des NO_X dans la composition des gaz EGR, tandis que les émissions d'alcools devraient être diminuées au maximum, de même pour le CO qui nécessite un fort taux d'émissions pour un effet proportionnellement faible. Il est aussi important de garder à l'esprit qu'en "enlevant" toutes les espèces réactives de la composition EGR, cela aurait pour effet d'allonger le délai d'auto-inflammation mais aussi la durée de fin de combustion (effet connu de l'EGR sans effet chimique).

Néanmoins, il faudrait réaliser des expériences supplémentaires afin de valider l'impact réel de ces espèces sur l'extension du domaine de fonctionnement HCCI.

VIII.2. Vers quelle formulation de carburant pour obtenir la "meilleure" composition de gaz EGR ?

Au chapitre V, il a été montré que la formulation du carburant pouvait jouer un rôle important sur l'initiation et le déroulement de la combustion, mais aussi sur la composition des gaz EGR. Une formulation de carburant particulière permettrait certainement d'aboutir à une composition EGR plus favorable comme celle définie ci-dessus par rapport à celle actuellement obtenue avec du gazole. Cependant, comme l'indique la Figure VII.9-1, la formulation du carburant va influencer la composition des gaz EGR mais aussi directement la combustion. Il est donc impossible de définir un carburant permettant d'obtenir une composition EGR *a priori* idéale sans tenir compte de son effet direct sur l'initiation et le déroulement de la combustion. Il s'agit alors de trouver le meilleur compromis entre l'effet direct du carburant sur la combustion et son effet indirect sur celle-ci par la modification de composition des gaz EGR.

Le Tableau VIII.2-1 précise les effets attendus en supposant que les effets bénéfiques pour accroître le domaine de fonctionnement HCCI sont : un allongement du délai d'auto-inflammation, une

diminution de la durée de fin de combustion, une augmentation dans les gaz EGR de la teneur en oléfines, en NO_X et en aldéhydes, accompagnée d'une diminution des teneurs en CO.

Tableau VIII.2-1 : Influence de l'incorporation de certaines espèces dans le carburant sur le délai d'auto-inflammation, sur la durée de fin de combustion et sur la composition des gaz EGR (+ : effet bénéfique, - : effet néfaste, 0 : aucun effet, / : non mesuré)

espèce incorporée	délai	durée de combustion	oléfines	NO_X	CO	aldéhydes
1-octène	-	+	+	+	+	-
1,7-octadiène	-	+	0	++	++	--
butylal	--	--	+	+	+	--
cyclohexane	--	+	/	++	+	/
cyclohexène	--	++	/	++	+	/
décaline	-	+	/	0	+	/
EMHV	-	-	-	0	0	-

Si on ne se préoccupe que de l'initiation, du déroulement de la combustion et de la composition EGR, certaines espèces apparaissent comme devant être proscrites car elles ont peu d'effets bénéfiques eu égard aux effets néfastes, c'est le cas du butylal et de l'EMHV, ou n'ont globalement aucun effet, c'est le cas de la décaline (représentant les naphtènes polycycliques).

Il semble alors que les oléfines et les molécules monocycliques (que ce soit des naphtènes ou des cyclo-alcènes) pourraient être des espèces incorporées dans la formulation d'un carburant HCCI car elles ont un potentiel direct d'amélioration de la combustion mais aussi de la composition EGR. Il est cependant important de noter que la teneur d'incorporation de ces molécules sera limitée par l'effet négatif de ces molécules sur les émissions de NO_X et de CO.

VIII.3. Vers quels calages des paramètres de fonctionnement moteur pour une "meilleure" composition des gaz EGR ?

Dans la réalité, lorsque l'utilisateur est au volant de son véhicule, il détermine le couple voulu grâce à la pédale d'accélérateur. La voiture avançant à une certaine vitesse, pour un rapport de boîte de vitesse donné, le régime du moteur va être imposé et le couple demandé par l'utilisateur va déterminer la charge. Le panel de paramètres pouvant varier devient alors restreint. Le seul paramètre qui, *a priori,* semble réellement pouvoir être ajusté est la température d'admission (via la régulation de la température des gaz EGR).

Tout comme la formulation du carburant, la variation de la température d'admission est difficile à optimiser car celle-ci entraîne, de prime abord, une modification de l'initiation et du déroulement de la combustion, une variation de la composition en entrée de circuit EGR (et même une

variation en terme d'évolution au sein du circuit EGR), et donc indirectement une variation additionnelle de la combustion par la modification de la réactivité des gaz EGR.

Le tableau suivant indique les effets obtenus par augmentation de la température de régulation des gaz EGR (et donc de la température d'admission) sur l'initiation et le déroulement de la combustion mais aussi sur la composition des gaz EGR. De même que précédemment, il a été supposé que pour accroître le domaine de fonctionnement HCCI, un allongement du délai, une diminution de la durée de combustion, une augmentation de la teneur en oléfines, en NO_X et en aldéhydes, accompagnée d'une diminution de la teneur en CO dans les gaz EGR seraient bénéfiques.

Tableau VIII.3-1 : Influence de l'augmentation de la température de régulation des gaz EGR (et augmentation de la température d'admission) sur le délai d'auto-inflammation, sur la durée de fin de combustion et sur la composition des gaz EGR en entrée et en sortie du circuit EGR (+ : effet bénéfique, - : effet néfaste)

Impact sur la combustion	Impact sur la composition en entrée de circuit EGR	Impact sur la composition des gaz à l'admission
↘ délai d'auto-inflammation (-) ↘ durée fin de combustion (+)	↘ HC totaux (*a priori* -) ↗ NO_X (+) ↘ CO (+) ↘ aldéhydes (-)	↘ HC totaux (*a priori* -) ↗ NO_X (+) ↘ CO (+) ↗ aldéhydes (+)

A priori, d'après le Tableau VIII.3-1 et d'après les résultats du chapitre VI, il semblerait que refroidir les gaz EGR de manière extrême (i.e. une température de régulation en dessous de 70°C dans notre cas) ne serait pas judicieux. En effet, il semble que si les gaz ne sont pas "totalement refroidis", la composition des gaz EGR pourrait être meilleure et donc pourrait améliorer le déroulement de la combustion. Cependant, il ne faut pas perdre de vue que la température à l'admission doit rester relativement faible afin de dégrader au minimum le remplissage en air, mais surtout pour éviter de produire de trop importantes émissions de NO_X, perdant ainsi tout le bénéfice du mode HCCI.

VIII.4. Bilan et perspectives

Le potentiel chimique de la recirculation de gaz brûlés à l'admission d'un moteur HCCI va permettre d'accroître le contrôle de la combustion HCCI et le domaine de fonctionnement de ce mode, mais cela nécessite néanmoins des mécanismes complexes. En effet, la variation de la composition EGR est obtenue via une modification de la formulation du carburant, via un calage des paramètres du moteur, ou via l'intermédiaire de solutions technologiques. Cet ensemble de paramètres, qui va aussi modifier directement la combustion, nécessite de faire (ou de trouver) des compromis entre les différentes technologies, moteurs et carburants, et l'optimisation de la composition des gaz EGR.

Les acquis de ce travail offrent donc des perspectives pour améliorer le contrôle de la combustion HCCI. Cela a permis d'aboutir à des axes de compromis proposant :

- des axes de formulation de carburant paraissant plus favorables au mode HCCI, tels que l'incorporation d'oléfines ou de molécules monocycliques,
- une température d'admission semblant permettre une extension du domaine de fonctionnement du mode HCCI, telle qu'un refroidissement des gaz EGR mais de façon non extrême.

A titre d'exemple, avec nos conditions de fonctionnement moteur, l'incorporation de 10% de 1-octène avec une régulation en température des gaz EGR supérieure à 70°C permet :

- de diminuer directement la durée de fin de combustion (mais aussi d'augmenter le délai d'auto-inflammation) par la présence d'oléfines dans le carburant et par l'effet de préchauffe,
- de diminuer indirectement la durée de fin de combustion car l'incorporation de 1-octène va permettre :
    - une modification de la composition des gaz en entrée de circuit EGR : augmentation de la teneur en NO_X de 20%, en éthylène de 13%, diminution de la teneur en CO de 25% (mais aussi diminution des teneurs en aldéhydes de 11%)
    - cette composition obtenue des gaz EGR va ensuite évoluer au sein du circuit. Si, en plus, la température de régulation des gaz EGR est supérieure à 70°C, cela va entraîner une augmentation de la teneur en aldéhydes (sauf pour le CH_2O) sans réelle dégradation des teneurs pour les autres espèces (sauf une diminution additionnelle de la teneur en éthylène).
    - les gaz EGR, à l'admission, contiennent dorénavant plus d'espèces promotrices de la combustion (en comparaison avec le cas du gazole et une température de régulation des gaz EGR plus faible), ceux-ci vont être plus propices au contrôle de la combustion HCCI. De plus, si la température de régulation est supérieure à 70°C, cela va entraîner directement un effet bénéfique car cette augmentation de température va entraîner un raccourcissement additionnel de la durée de combustion.

Cependant, de nouveaux essais de validation sont nécessaires afin de vérifier que les compromis choisis sont les plus favorables et les plus judicieux pour accroître le domaine de fonctionnement HCCI.

IX

Conclusions et perspectives

Du fait d'une prise de conscience générale des effets néfastes des polluants émis par les véhicules automobiles sur notre santé et sur le climat, les normes anti-pollution deviennent plus restrictives d'année en année. Ces limitations nécessitent l'utilisation de systèmes de post-traitements lourds ou de modes de combustion différents de ceux utilisés pour nos moteurs actuels. De là est née l'idée d'utiliser un moteur fonctionnant avec un mélange air-carburant homogène et des températures de combustion plus froides afin d'obtenir de faibles émissions de NO_X et de particules. Cependant, l'initiation et le déroulement de la combustion en mode HCCI sont encore mal maîtrisés. A l'heure actuelle, plusieurs voies d'investigations pour un meilleur contrôle de la combustion sont envisagées telles que de nouvelles technologies moteur, une nouvelle formulation de carburant, ... et pourquoi ne pas utiliser l'effet chimique de l'EGR ?

L'objectif de cette thèse était alors d'arriver à déterminer l'effet chimique de l'EGR, utilisée à fort taux dans les moteurs HCCI. Dans un premier temps, il a fallu déterminer quelle était la composition des gaz en entrée de circuit EGR après une combustion homogène Diesel et quels étaient les facteurs pouvant influencer cette composition. Cette détermination a été réalisée intégralement sur un moteur réel monocylindre HCCI Diesel fonctionnant avec des gaz d'échappement recyclés. Dans un second temps, des tests ont été réalisés avec ce moteur et avec un JSR pour tester le potentiel de certaines molécules, identifiées lors des caractérisations des gaz EGR, sur l'initiation et le déroulement de la combustion HCCI.

Grâce à ces expériences réalisées conjointement avec un moteur et un JSR, plusieurs résultats ont pu être mis en évidence :

- en tout premier lieu, l'analyse fine de la composition des gaz EGR a aidé à établir des échelles de grandeur en terme de teneurs pour chacune des espèces présentes dans les gaz brûlés, mais aussi à établir les relations entre les variations des paramètres de fonctionnement du moteur et les variations de composition de ces gaz recyclés,
- ensuite, l'étude de l'impact de la formulation du carburant sur la composition des gaz EGR a permis d'observer que le carburant influençait non seulement la combustion mais aussi la composition des gaz brûlés. Ainsi, l'impact visible d'une formulation pourrait être la combinaison d'un effet direct sur la combustion mais aussi d'un effet indirect par le changement de composition des gaz brûlés. Une formulation de carburant différente du gazole EN590 pourrait ainsi permettre d'obtenir des compositions de gaz plus appropriées au contrôle de la combustion HCCI,
- ensuite, l'étude de l'évolution de la composition des gaz EGR au sein du circuit EGR a permis de quantifier la composition réelle des gaz à l'admission, mais a permis aussi de comprendre les mécanismes mis en jeu au sein du circuit EGR,

- et en dernier lieu, l'étude de l'influence des gaz brûlés sur la combustion où un effet chimique de ces différentes espèces a pu être mis en évidence. En effet, il s'avère que les NO_X, CO (en forte teneur), et les aldéhydes peuvent promouvoir la combustion principale, tandis que les oléfines légères et les alcools semblent inhiber l'initiation de la combustion. Cependant, l'effet chimique réel s'annonce complexe car il a aussi été mis en évidence un effet chimique combiné lorsque plusieurs molécules sont ajoutées ensemble.

Ainsi, grâce à la meilleure compréhension de l'effet chimique des gaz EGR, à la connaissance de la composition et de ce qui fait changer et évoluer cette dernière, un couplage effet chimique - régulation de la composition semble possible, ainsi qu'un meilleur compromis dilution/thermodynamique/chimie ; ce qui pourrait s'avérer prometteur pour ce qui a trait au contrôle, en temps réel, de l'initiation de la combustion HCCI.

Perspectives

A la suite de cette étude, différents axes de travail sont envisageables.

Il s'avère que les espèces les plus réactives et ayant un impact important sur l'initiation et le déroulement de la combustion HCCI sont, dans la plupart des cas, des espèces promotrices de la combustion : NO_X, CO, aldéhydes. Si le choix retenu pour un meilleur contrôle de la combustion HCCI est de tendre vers un mélange le plus homogène possible, il faudrait alors limiter les teneurs dans le circuit EGR de ces différentes espèces, la voie de recirculation basse pression semble alors plus adaptée, ou il faudrait alors promouvoir au maximum les espèces inhibitrices de type alcools ou alcènes dans la composition des gaz brûlés. Nonobstant, comme discuté précédemment, la mise à profit de l'effet chimique des espèces composantes des gaz EGR pourrait permettre d'étendre le domaine de fonctionnement du mode HCCI.

Il semble ainsi qu'un meilleur contrôle de la combustion HCCI pourrait être obtenu par une meilleure gestion de la chimie des gaz brûlés. Cette optimisation de l'effet chimique ne pourra sûrement être obtenue qu'à travers une formulation de carburant adaptée, une meilleure gestion des paramètres moteurs (surtout la température d'admission), mais aussi par l'utilisation de systèmes de post-traitement adaptés pour obtenir une composition de gaz brûlés plus proche de l'idéal. Il serait ainsi intéressant d'étudier la composition des gaz brûlés une fois post-traités, ou en cours de post-traitement.

L'impact des espèces composantes de l'EGR n'ayant été testé que de manière individuelle lors des essais moteurs, il serait aussi intéressant d'étudier l'impact de l'ajout de diverses molécules ensemble afin de vérifier que l'effet synergétique visible en réacteur est similaire en moteur.

Il serait intéressant d'étudier de manière plus approfondie la composition des suies dans le circuit EGR ainsi que les mécanismes réactionnels mis en jeu pour leur formation et leur agglomération dans le circuit EGR puisque ces particules de suies adsorbent une majorité des espèces réactives présentes dans les gaz brûlés.

Enfin, ces travaux expérimentaux ont permis de construire une base de données importante qu'il reste encore à exploiter en menant une modélisation cinétique, prolongeant les premières tentatives menées dans cette direction (Annexe VII).

X

Références bibliographiques

[1] *Source:* **Comité des Constructeurs Français d'Automobiles**
http://www.ccfa.fr

[2] *Source:* **Total**
Présentation de J.J.Mosconi à la Journée sur le changement climatique (13 juin 2006),
http://www.universite.total.com

[3] *Source:* **IFP**
http://www.ifp.fr/IFP/fr/decouvertes/cles/automobile/index.htm

[4] **Delphi** (2007) :
Worldwide Emissions Standards - Passenger Cars & Light Duty Trucks, édité par Delphi.

[5] **Renault Nissan** (2004) :
Réglementation Mémento 2004, édité par Renault Nissan.

[6] *Source:* **ACEA: Association des Constructeurs Européens d'Automobiles**
http://www.acea.be

[7] **P. Pinchon** (2003) :
Futures évolutions des motorisations dans l'automobile, Les Annales des Mines, Réalités Industrielles, Novembre 2003, pp. 35-49.

[8] **J.B. Heywood** (1988) :
Pollutant Formation and Control. In: *Internal Combustion Engine Fundamentals*, pp. 567-667, édité par Mc Graw-Hill, New York, USA.

[9] **A.H. Lefebvre** (1999) :
Gas Turbine Combustion, édité par Taylor et Francis, Philadelphia, USA.

[10] **I. Glassman** (1996) :
Explosive and General Oxidative Characteristics of Fuels. In: *Combustion*, pp. 57-118, Academic Press, USA.

[11] **J.C. Guibet** (1997) :
Carburants et moteurs: Technologies, énergie, environnement. Tomes 1 et 2, Editions Technip, Paris, France.

[12] **R. Lakkireddy, H. Mohammed, J.H. Johnson, et S.T. Bagley** (2006) :
The Effect of a Diesel Oxidation Catalyst and a Catalysed Particule Filter on the Emissions from a Heavy Duty Diesel Engine, SAE paper 2006-01-0875.

[13] **G. Dixon-Lewis et D.J. Williams** (1977) :
The Oxidation of Hydrogen and Carbon Monoxide. In: *Gas-Phase Combustion*, pp. 1-248, édité par C.H. Bamford et C.F.H. Tipper, Elsevier, Amsterdam, Netherlands.

[14] **I. Glassman** (1996) :
Environmental Combustion Considerations. In: *Combustion*, pp. 351-434, Academic Press, USA.

[15] **C.T. Bowman** (1992) :
Control of combustion-generated nitrogen oxide emissions: technology driven by regulation, Symposium (International) on Combustion, vol. 24, pp. 859-878.

[16] **P. Dagaut, F. Lecomte, S. Chevailler, et M. Cathonnet** (1999) :

Mutual sensitization of the oxidation of nitric oxide and simple fuels over an extended temperature range: Experimental and detailed kinetic modeling, Combustion Science and Technology, vol. 148, issue 1-6, pp. 27-57.

[17] **F. Bachmaier, K.H. Eberius, et T. Just** (1973) :
The Formation of Nitric Oxide and the Detection of HCN in Premixed Hydrocarbon-Air Flames at 1 Atmosphere, Combustion Science and Technology, vol. 7, pp. 77-84.

[18] **H.K. Newhall et S.M. Shahed** (1971) :
Kinetics of Nitric Oxide Formation in High-Pressure Flames, Symposium (International) on Combustion, vol. 13, pp. 381-389.

[19] **C.P. Fenimore** (1971) :
Formation of Nitric Oxide in Premixed Hydrocarbon Flames, Symposium (International) on Combustion, vol. 13, pp. 373-380.

[20] **P.C. Malte et D.T. Pratt** (1974) :
Measurement of atomic oxygen and nitrogen oxides in jet-stirred combustion, Symposium (International) on Combustion, vol. 15, pp. 1061-1070.

[21] **J.A. Miller, M.C. Branch, W.J. McLean, D.W. Chandler, M.D. Smooke, et R.J. Kee** (1984) :
The Conversion of HCN to NO and N2 in H2-O2-HCN-Ar Flames at Low Pressure, Symposium (International) on Combustion, vol. 20, pp. 673-684.

[22] **A. El Bakali, L. Pillier, P. Desgroux, B. Lefort, L. Gasnot, J.F. Pauwels, et I. Da Costa** (2006) :
NO prediction in natural gas flames using GDF-Kin 3.0 mechanism NCN and HCN contribution to prompt-NO formation, Fuel, vol. 85, issue 7-8, pp. 896-909.

[23] **G.P. Smith** (2003) :
Evidence of NCN as a flame intermediate for prompt NO, Chemical Physics Letters, vol. 367, issue 5-6, pp. 541-548.

[24] **H. Zhou, A.D. Jensen, P. Glarborg, et A. Kavaliauskas** (2006) :
Formation and reduction of nitric oxide in fixed-bed combustion of straw, Fuel, vol. 85, issue 5-6, pp. 705-716.

[25] **J.T. Kashdan, S. Mendez, et G. Bruneaux** (2007) :
On the Origin of Unburned Hydrocarbon Emissions in a Wall-Guided, Low NOx Diesel Combustion System, SAE paper 2007-01-1836.

[26] **L. Pesant** (2005) :
Elaboration d'un nouveau système catalytique à base de carbure de silicium (β-SiC) pour la combustion des suies issues des automobiles à moteur Diesel, Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France.

[27] **B.A.A.L. van Setten, M. Makkee, et J.A. Moulijn** (2001) :
Science and technology of catalytic diesel particulate filters, Catalysis Reviews-Science and Engineering, vol. 43, issue 4, pp. 489-564.

[28] **C. Huguet** (2005) :
Etude cinétique de la combustion des suies Diesel. Application à la modélisation de la régénération du filtre à particules, Thèse, Université d'Orléans, France.

[29] **K. Lombaert** (2002) :

Composition et évolution des espèces particulaires émises à l'échappement d'un moteur Diesel en fonction des paramètres moteur et de la nature du carburant, Thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France.

[30] **H. Richter et J.B. Howard** (2000) :
Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot - a review of chemical reaction pathways, Progress in Energy and Combustion Science, vol. 26, issue 4-6, pp. 565-608.

[31] **B.R. Stanmore, J.F. Brilhac, et P. Gilot** (2001) :
The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models, Carbon, vol. 39, issue 15, pp. 2247-2268.

[32] **K. Akihama, Y. Takatori, K. Inagaki, S. Sasaki, et A.M. Dean** (2001) :
Mechanism of the smokeless rich diesel combustion by reducing temperature, SAE paper 2001-01-0655.

[33] **D.A. Blank, A.A. Pouring, et J. Lu** (2001) :
NOx reduction Kinetics Mechanisms and Radical-Induced Autoignition Potential of EGR in I.C. Engines Using Methanol and Hydrogen, SAE paper 2001-28-0048.

[34] **J.E. Dec** (2002) :
A Computational Study of the Effects of Low Fuel Loading and EGR on Heat Release Rates and Combustion Limits in HCCI Engines, SAE paper 2002-01-1309.

[35] **P. Duret** (2002) :
Gasoline CAI and diesel HCCI: The way towards zero emission with major engine and fuel technology challenges, SAE paper 2002-32-1787.

[36] **K. Epping, S.M. Aceves, R. Bechtold, et J.E. Dec** (2007) :
The potential of HCCI Combustion for High Efficiency and Low Emissions, SAE paper 2002-01-1923.

[37] **B. Walter et B. Gatellier** (2002) :
Development of the High Power NADITM Concept Using Dual Mode Diesel Combustion to Achieve Zero NOx and Particulate Emissions, SAE paper 2002-01-1744.

[38] **B. Walter et B. Gatellier** (2003) :
Near zero NOx emissions and high fuel efficiency diesel engine: the NADITM concept using dual mode combustion, Oil & Gas Science and Technology, vol. 58, issue 1, pp. 101-114.

[39] **B. Walter, L. Monteiro, M. Miche, et B. Gatellier** (2004) :
Improvement of Exhaust and Noise Emissions of the NADITM concept using pre-mixed type combustion with multiple stages injection, SIA 2004 Congress: "The Diesel Engine: today and tomorrow".

[40] **H. Suzuki, N. Koike, H. Ishii, et M. Odaka** (1997) :
Exhaust Purification of Diesel Engines by Homogeneous Charge with Compression Ignition Part 1: Experimental Investigation of Combustion and Exhaust Emission Behavior Under Pre-Mixed Homogeneous Charge Compression Ignition Method, SAE paper 970313.

[41] **A.W. Gray et T.W. Ryan** (1997) :
Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI) of Diesel Fuel, SAE paper 971676.

[42] **R. Chen et N. Milovanovic** (2002) :
A computational study into the effect of exhaust gas recycling on homogeneous charge compression ignition combustion in internal combustion engines fuelled with methane, International Journal of Thermal Sciences, vol. 41, issue 9, pp. 805-813.

[43] **N. Jeuland, X. Montagne, et P. Duret** (2003) :
Engine and fuel-related issues of gasoline CAI (controlled auto ignition) combustion, SAE paper 2003-01-1856.

[44] **A. Oakley, H. Zhao, et N. Ladommatos** (2001) :
Dilution effects on the controlled auto-ignition (CAI) combustion of hydrocarbon and alcohol fuels, SAE paper 2001-01-3606.

[45] **P. Risberg, G. Kalghatgi, et H.E. Angstrom** (2004) :
The Influence of EGR on Auto-ignition Quality of Gasoline-like Fuels in HCCI Engines, SAE paper 2004-01-2952.

[46] **T. Kanda, T. Hakozaki, T. Uchimoto, J. Hatano, N. Kitayama, et H. Sono** (2005) :
PCCI Operation with Early Injection of Conventional Diesel Fuel, SAE paper 2005-01-0378.

[47] **K. Okude, K. Mori, S. Shiino, et T. Moriya** (2004) :
Premixed Compression Ignition (PCI) Combustion for Simultaneaous Reduction of NOx ans Soot in Diesel Engine, SAE paper 2004-01-1907.

[48] **S. Kimura, O. Aoki, H. Ogawa, S. Marunaka, et Y. Enomoto** (1999) :
New Combustion Concept for Ultra-Clean and High-Efficiency Small DI Diesel Engines, SAE paper 1999-01-3631.

[49] **S. Kimura, Y. Kitahara, O. Aoki, et E. Aiyoshizawa** (2001) :
Ultra-Clean Combustion Technology Combining a Low-Temperature and Premixed Combustion Concept for Meeting Future Emission Standards, SAE paper 2001-01-0200.

[50] **T. Fang, R.E. Coverdill, C.F. Lee, et R.A. White** (2006) :
Combustion and Soot Visualization of Low Temperature Combustion within an HSDI Diesel Engine Using Multiple Injection Strategy, SAE paper 2006-01-0078.

[51] **R. Hasegawa et H. Yanagihara** (2003) :
HCCI Combustion in DI Diesel Engine, SAE paper 2003-01-0745.

[52] **S. Singh, R.D. Reitz, M.P.B. Musculus, et T. Lachaux** (2007) :
Simultaneous optical diagnostic imaging of low-temperature, double-injection combustion in a heavy-duty DI diesel engine, Combustion Science and Technology, vol. 179, issue 11, pp. 2381-2414.

[53] **Y. Takeda, Na. Keiichi, et Ni. Keiichi** (1996) :
Emission Characteristics of Premixed Lean Diesel Combustion with Extremely Early Staged Fuel injection, SAE paper 961163.

[54] **K. Nakagome, N. Shimazaki, K. Niimura, et S. Kobayashi** (1997) :
Combustion and Emission Characteristics of Premixed Lean Diesel Combustion Engine, SAE paper 970898.

[55] **J. Martinez-Frias, S.M. Aceves, D. Flowers, J.R. Smith, et R. Dibble** (2000) :
HCCI Engine Control by Thermal Management, SAE paper 2000-01-2869.

[56] **A. Bhave, M. Kraft, F. Mauss, A. Oakley, et H. Zhao** (2005) :
Evaluating the EGR-AFR Operating Range of a HCCI Engine, SAE paper 2005-01-0161.

[57] **Z. Peng, H. Zhao, et N. Ladommatos** (2003) :
Effects of Air/Fuel Ratios and EGR Rates on HCCI Combustion of n-heptane, a Diesel Type Fuel, SAE paper 2003-01-0747.

[58] **M. Yao, Z. Chen, Z. Zheng, B. Zhang, et Y. Xing** (2005) :
Effect of EGR on HCCI Combustion fuelled with Dimethyl Ether (DME) and Methanol Dual-Fuels, SAE paper 2005-01-3730.

[59] **A. Dubreuil, F. Foucher, et C. Mounaïm-Rousselle** (2006) :
Effect of EGR components, amount and temperature on HCCI combustion development, The Diesel Engine: the low CO2 and emissions reduction challenge, Diesel Engine SIA, Lyon, France.

[60] **X.C. Lu, W. Chen, et Z. Huang** (2005) :
A fundamental study on the control of the HCCI combustion and emissions by fuel design concept combined with controllable EGR. Part 2. Effect of operating conditions and EGR on HCCI combustion, Fuel, vol. 84, issue 9, pp. 1084-1092.

[61] **M. Yao, B. Zhang, Z. Zheng, Z. Cheng, et Y. Xing** (2005) :
Experimental Study on the effects of EGR and Octane Number of PRF Fuel on Combustion and Emission Characteristics of HCCI Engines, SAE paper 2005-01-0174.

[62] **S. Kook, C. Bae, P.C. Miles, D. Choi, et L.M. Pickett** (2005) :
The Influence of Charge Dilution and Injection Timing on Low-Temperature Diesel Combustion and Emissions, SAE paper 2005-01-3837.

[63] **N. Ladommatos, S.M. Abdelhalim, H. Zhao, et Z. Hu** (1996) :
The Dilution, Chemical, and Thermal Effects of Exhaust Gas Recirculation on Diesel Engine Emissions - Part 1 : Effect of Reducing Inlet Charge Oxygen, SAE paper 961165.

[64] **H. Machrafi, P. Guibert, et S. Cavadias** (2007) :
The effect of EGR on HCCI combustion - impact of diluting, thermal and chemical aspects : experimental and numerical approaches, Third European Combustion Meeting, The Combustion Institute, Chania, Crete.

[65] **N. Ladommatos, S.M. Abdelhalim, H. Zhao, et Z. Hu** (1998) :
Effects of EGR on Heat Release in Diesel Combustion, SAE paper 980184.

[66] **P. Degobert** (1992) :
Pollution atmosphérique et santé. In: *Automobile et Pollution*, pp. 65-88, Editions Technip, Paris, France.

[67] **P. Dagaut, M. Reuillon, et M. Cathonnet** (1994) :
High Pressure Oxidation of Liquid Fuels From Low to High Temperature. 1. n-Heptane and iso-Octane, Combustion Science and Technology, vol. 95, issue 1, pp. 233-260.

[68] **L. Hildingsson, H. Persson, B. Johansson, R. Collin, J. Nygren, M. Richter, M. Aldén, R. Hasegawa, et H. Yanagihara** (2005) :
Optical Diagnostics of HCCI and UNIBUS Using 2-D PLIF of OH and Formaldehyde, SAE paper 2005-01-0175.

[69] **J.T. Kashdan et J.F. Papagni** (2005) :
LIF Imaging of Auto-Ignition and Combustion in a Direct Injection Diesel-fuelled HCCI Engine, SAE paper 2005-01-3739.

[70] **J. Warnatz** (1984) :
Chemistry of High Temperature Combustion of Alkanes up to Octane, Symposium (International) on Combustion, vol. 20, pp. 845-856.

[71] **R.W. Walker** (1988) :

Reactions of HO2 radicals in combustion chemistry, Symposium (International) on Combustion, vol. 22, pp. 883-892.

[72] **R.W. Walker et C. Morley** (1997) :
Basic Chemistry of Combustion. In: *Low-temperature Combustion and Autoignition*, pp. 1-124, édité par M.J. Pilling, Elsevier, Oxford, England.

[73] **R.T. Pollard** (1977) :
Hydrocarbons. In: *Gas-Phase Combustion*, pp. 249-368, édité par C.H. Bamford et C.F.H. Tipper, Elsevier, Amsterdam.

[74] **W.J. Pitz et C. Westbrook** (1986) :
Chemical Kinetics of the High Pressure Oxidation of n-Butane and Its Relation to Engine Knock, Combustion and Flame, vol. 63, pp. 113-133.

[75] **P. Dagaut, M. Cathonnet, et J.C. Boettner** (1992) :
A Kinetic Modeling Study of Propene Oxidation in JSR and Flame, Combustion Science and Technology, vol. 83, pp. 167-185.

[76] **R.A. Cox et J.A. Cole** (1985) :
Chemical Aspects of the Autoignition of Hydrocarbon-Air Mixtures, Combustion and Flame, vol. 60, pp. 109-123.

[77] **R.R. Baldwin et R.W. Walker** (1973) :
Problems and Progress in Hydrocarbon Oxidation, Symposium (International) on Combustion, vol. 14, pp. 241-257.

[78] **J. Heicklen** (1968) :
Gas-Phase Reactions of Alkylperoxy and Alkoxy Radicals. In: *Oxidation of organic compounds. Volume 2: gas-phase oxidations, homogeneous and heterogeneous catalysis, applied oxidations and synthetic processes*, pp. 23-39, édité par F.R. Mayo, American Chemical Society, Washington D.C., USA.

[79] **A. Fish** (1968) :
Chain Propagation in the Oxidation of Alkyl Radicals. In: *Oxidation of organic compounds. Volume 2: gas-phase oxidations, homogeneous and heterogeneous catalysis, applied oxidations and synthetic processes*, pp. 69-85, édité par F.R. Mayo, American Chemical Society, Washington D.C., USA.

[80] **S. Touchard** (2005) :
Construction et validation de modèles cinétiques détaillés pour la combustion de mélanges modèles des essences, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine ENSIC, Nancy, France.

[81] **B. Heyberger, F. Battin-Leclerc, V. Warth, R. Fournet, G.M. Côme, et G. Scacchi** (2001) :
Comprehensive Mechanism for the Gas-Phase Oxidation of Propene, Combustion and Flame, vol. 126, pp. 1780-1802.

[82] **R.D. Wilk, N.P. Cernansky, et R.S. Cohen** (1987) :
An Experimental Study of Propene Oxidation at Low and Intermediate Temperatures, Combustion Science and Technology, vol. 52, pp. 39-58.

[83] **C.J. Chen et J.W. Bozzelli** (2000) :
Thermochemical Property, Pathway and Kinetic Analysis on the Reactions of Allylic Isobutenyl Radical with O2: an Elementary Reaction Mechanism for Isobutene Oxidation, Journal of Physical Chemistry A, vol. 104, issue 43, pp. 9715-9732.

[84] **P. Dagaut et M. Cathonnet** (1998) :

Isobutene oxidation and ignition: Experimental and detailed kinetic modeling study, Combustion Science and Technology, vol. 137, issue 1-6, pp. 237-275.

[85] **A. Chakir, M. Cathonnet, J.C. Boettner, et F. Gaillard** (1998) :
Kinetic study of 1-butene oxidation in a jet-stirred flow reactor, Symposium (International) on Combustion, vol. 22, pp. 873-881.

[86] **R. Minetti, A. Roubaud, E. Therssen, M. Ribaucour, et L.R. Sochet** (1999) :
The chemistry of pre-ignition of n-pentane and 1-pentene, Combustion and Flame, vol. 118, issue 1-2, pp. 213-220.

[87] **M. Ribaucour, R. Minetti, et L.R. Sochet** (1998) :
Autoignition of n-pentane and 1-pentene: experimental data and kinetic modeling, Symposium (International) on Combustion, vol. 27, pp. 345-351.

[88] **S. Touchard, R. Fournet, P.A. Glaude, V. Warth, F. Battin-Leclerc, G. Vanhove, M. Ribaucour, et R. Minetti** (2005) :
Modeling of the oxidation of large alkenes at low temperature, Proc.Combust.Inst., vol. 30, pp. 1073-1081.

[89] **G. Vanhove** (2008) :
Oxydation, co-oxydation et auto-inflammation à basses températures d'alcènes et aromatiques types. Étude expérimentale des interactions au sein d'un carburant-modèle, Thèse, Université de Sciences et Technologies de Lille, France.

[90] **M. Yahyaoui, N. Djebaili-Chaumeix, P. Dagaut, C.E. Paillard, et S. Gail** (2006) :
Kinetics of 1-hexene oxidation in a JSR and a shock tube: Experimental and modeling study, Combustion and Flame, vol. 147, issue 1-2, pp. 67-78.

[91] **G. Vanhove, G. Petit, et R. Minetti** (2006) :
Experimental study of the kinetic interactions in the low-temperature autoignition of hydrocarbon binary mixtures and a surrogate fuel, Combustion and Flame, vol. 145, issue 3, pp. 521-532.

[92] **A. Roubaud-Bernard** (1999) :
Etude de l'oxydation et la combustion de quelques hydrocarbures aromatiques entrant dans la composition des carburants automobiles, Thèse, Université de Sciences et Technologies de Lille, France.

[93] **M.A. Oehlschlaeger, D.F. Davidson, et R.K. Hanson** (2006) :
Investigation of the reaction of toluene with molecular oxygen in shock-heated gases, Combustion and Flame, vol. 147, issue 3, pp. 195-208.

[94] **M.A. Oehlschlaeger, D.F. Davidson, et R.K. Hanson** (2006) :
Experimental investigation of toluene + H -> benzyl + H-2 at high temperatures, Journal of Physical Chemistry A, vol. 110, issue 32, pp. 9867-9873.

[95] **Y. Tan et P. Frank** (1996) :
A detailed comprehensive kinetic model for benzene oxidation using the recent kinetic results, Symposium (International) on Combustion, vol. 26, pp. 677-684.

[96] **A. Roubaud, R. Minetti, et L.R. Sochet** (2000) :
Oxidation and combustion of low alkylbenzenes at high pressure: comparative reactivity and auto-ignition, Combustion and Flame, vol. 121, issue 3, pp. 535-541.

[97] **A. Roubaud, O. Lemaire, R. Minetti, et L.R. Sochet** (2000) :

High pressure auto-ignition and oxidation mechanisms of o-xylene, o-ethyltoluene, and n-butylbenzene between 600 and 900 K, Combustion and Flame, vol. 123, issue 4, pp. 561-571.

[98] **M. Ribaucour, A. Roubaud, R. Minetti, et L.R. Sochet** (2000) :
The low-temperature autoignition of alkylaromatics: Experimental study and modeling of the oxidation of n-butylbenzene, Symposium (International) on Combustion, vol. 28, pp. 1701-1707.

[99] **R.P. Lindstedt et G. Skevis** (1994) :
Detailed Kinetic Modeling of Premixed Benzene Flames, Combustion and Flame, vol. 99, issue 3-4, pp. 551-561.

[100] **H.Y. Zhang et J.T. McKinnon** (1995) :
Elementary reaction modeling of high-temperature benzene combustion, Combustion Science and Technology, vol. 107, issue 4-6, pp. 261-300.

[101] **P. Dagaut, G. Pengloan, et A. Ristori** (2002) :
Oxidation, ignition and combustion of toluene: Experimental and detailed chemical kinetic modeling, Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 4, issue 10, pp. 1846-1854.

[102] **G. Mittal et C.J. Sung** (2007) :
Autoignition of toluene and benzene at elevated pressures in a rapid compression machine, Combustion and Flame, vol. 150, issue 4, pp. 355-368.

[103] **R. Bounaceur, I. Da Costa, R. Fournet, F. Billaud, et F. Battin-Leclerc** (2005) :
Experimental and modeling study of the oxidation of toluene, International Journal of Chemical Kinetics, vol. 37, issue 1, pp. 25-49.

[104] **D.J. Cram et G.S. Hammond** (1963) :
Composés à groupements fonctionnels insaturés. In: *Chimie organique*, pp. 64-94, Les Presses de l'Université Laval, Québec, Canada.

[105] **L.F. Fieser et M. Fieser** (1962) :
Aldehydes and ketones. In: *Advanced Organic Chemistry*, pp. 395-455, Reinhold Publishing Corporation, New York, USA.

[106] **P. Merritt, Y. Huang, M. Khair, et J. Pan** (2006) :
Unregulated Exhaust Emissions From Alternate Diesel Combustion Modes, SAE paper 2006-01-3307.

[107] **H. Bockhorn, F. Fetting, et H.W. Wenz** (1983) :
Investigation of the Formation of High Molecular Hydrocarbons and Soot in Premixed Hydrocarbon-Oxygen Flames, Ber.Bunsenges.Phys.Chem., vol. 87, pp. 1067-1073.

[108] **J.A. Cole, J.D. Bittner, J.P. Longwell, et J.B. Howard** (1984) :
Formation Mechanisms of Aromatic Compounds in Aliphatic Flames, Combustion and Flame, vol. 56, pp. 51-70.

[109] **M. Frenklach, D.W. Clary, W.C. Gardiner Jr, et S.E. Stein** (1985) :
Detailed Kinetic Modeling of Soot Formation in Shock-Tube Pyrolysis of Acetylene, Symposium (International) on Combustion, vol. 28, pp. 887-901.

[110] **M. Frenklach, D.W. Clary, W.C. Gardiner Jr, et S.E. Stein** (1988) :
Effect of Fuel Structure on Pathways to Soot, Symposium (International) on Combustion, vol. 21, pp. 1067-1076.

[111] **H. Böhm, H. Jander, et D. Tanke** (1998) :

PAH growth and soot formation in the pyrolysis of acetylene and benzene at high temperatures and pressures: modeling and experiment, Symposium (International) on Combustion, vol. 27, pp. 1605-1612.

[112] **M.B. Colket et D.J. Seery** (1994) :
Reaction Mechanisms for Toluene Pyrolysis, Symposium (International) on Combustion, vol. 25, pp. 883-891.

[113] **B.V. Unterreiner, M. Sierka, et R. Ahlrichs** (2004) :
Reaction pathways for growth of polycyclic aromatic hydrocarbons under combustion conditions, a DFT study, Physical Chemistry Chemical Physics, vol. 6, issue 18, pp. 4377-4384.

[114] **Norme ASTM** (2007) :
ASTM D6890-07: Standard Test Method for Determination of Ignition Delay and Derived Cetane Number (DCN) of Diesel Fuel Oils by Combustion in a Constant Volume Chamber.

[115] **N. Iida et T. Igarashi** (2000) :
Auto-Ignition and Combustion of n-butane and DME/Air Mixtures in a Homogeneous Charge Compression Ignition Engine, SAE paper 2000-01-1832.

[116] **G. Shibata, K. Oyama, T. Urushihara, et T. Nakano** (2004) :
The effect of fuel properties on low and high temperature heat release and resulting performance of an HCCI engine, SAE paper 2004-01-0553.

[117] **Y. Yamasaki et N. Iida** (2000) :
Numerical simulation of auto-ignition and combustion of n- butane and air mixtures in a 4-stroke HCCI engine by using elementary reactions, SAE paper 2000-01-1834.

[118] **M. Sjöberg et J.E. Dec** (2003) :
Combined effects of fuel-type and engine speed on intake temperature requirements and completeness of bulk-gas reactions for HCCI combustion, SAE paper 2003-01-3173.

[119] **P.L. Kelly-Zion et J.E. Dec** (2000) :
A computational study of the effect of fuel type on ignition time in homogeneous charge compression ignition engines, Symposium (International) on Combustion, vol. 28, pp. 1187-1194.

[120] **Y. Sun, S.J. Shuai, J.X. Wang, et Y.J. Wang** (2003) :
Numerical simulation of mixture formation and combustion of gasoline engines with multi-stage direct injection compression ignition (DICI), SAE paper 2003-01-1091.

[121] **S.M. Aceves, D. Flowers, J. Martinez-Frias, F. Espinosa-Loza, W. Pitz, et R. Dibble** (2003) :
Fuel and additive characterization for HCCI combustion, SAE paper 2003-01-1814.

[122] **M. Christensen et B. Johansson** (2000) :
Supercharged Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI) with Exhaust Gas Recirculation and Pilot Fuel, SAE paper 2000-01-1835.

[123] **N. Iida, Y. Yamasaki, et S. Sato** (2004) :
The key points of HCCI combustion controls. In: *Which Fuels for Low CO2 Engines?*, pp. 29-44, Editions Technip, Paris, France.

[124] **N. Ladommatos, S.M. Abdelhalim, et H. Zhao** (2007) :
The effects of exhaust gas recirculation on diesel combustion and emissions, Int.J.Engine Res., vol. Vol 1, issue n°1, pp. 107-126.

[125] **A. Dubreuil, F. Foucher, C. Mounaïm-Rousselle, G. Dayma, et P. Dagaut** (2007) :
HCCI combustion: Effect of NO in EGR, Proc.Combust.Inst., vol. 31, pp. 2879-2886.

[126] **W. Sahashi, A. Azetsu, et C. Oikawa** (2004) :
Effects of N2/CO2 Addition on Ignition and Combustion in Homogeneous Charge Compression Ignition Engine Operated on Dimethyl Ether, The Sixth International Symposium on Diagnostics and Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines, COMODIA, Japan.

[127] **M. Zheng, G.T. Reader, et J.G. Hawley** (2004) :
Diesel engine exhaust gas recirculation - a review on advanced and novel concepts, Energy Conversion and Management, vol. 45, issue 6, pp. 883-900.

[128] **G. Moréac** (2003) :
Etude expérimentale et modélisation des interactions chimiques entre gaz résiduels et gaz frais dans l'allumage spontané homogène des moteurs à essence, Thèse, Université d'Orléans, France.

[129] **S. Sato, Y. Yamasaki, H. Kawamura, et N. Iida** (2004) :
Research on the Influence on Natural Gas HCCI Combustion of Hydrogen and Carbon Monoxide, The Sixth International Symposium on Diagnostics and Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines, COMODIA, Japan.

[130] **T. Shudo, Y. Ono, et T. Takahashi** (2002) :
Influence of Hydrogen and Carbon Monoxide on HCCI Combustion of Dimethyl Ether, SAE paper 2002-01-2828.

[131] **A. Doughty, F.J. Barnes, J.H. Bromly, et B.S. Haynes** (1996) :
The mutually sensitied oxidation of ethylene and NO: An experimental and kinetic modeling study, Symposium (International) on Combustion, vol. 26, pp. 589-596.

[132] **J.H. Bromly, F.J. Barnes, S. Muris, X. You, et B.S. Haynes** (1996) :
Kinetic and thermodynamic sensitivity analysis of the NO-sensitised oxidation of methane, Combustion Science and Technology, vol. 115, issue 4-6, pp. 259-296.

[133] **S.K. Prabhu, R.K. Bhat, D.L. Miller, et N.P. Cernansky** (1996) :
1-Pentene oxidation and its interaction with nitric oxide in the low and negative temperature coefficient regions, Combustion and Flame, vol. 104, issue 4, pp. 377-390.

[134] **G. Moréac, P. Dagaut, J.F. Roesler, et M. Cathonnet** (2002) :
Impact of trace NO and other residual burnt gas components from piston engines on the oxidation of various hydrocarbons in a jet stirred reactor at atmospheric pressure, Proceedings of the Second Mediterranean Combustion Symposium, The Combustion Institute, Sharm El-Sheikh, Egypt.

[135] **G. Moréac, P. Dagaut, J.F. Roesler, et M. Cathonnet** (2006) :
Nitric oxide interactions with hydrocarbon oxidation in a jet-stirred reactor at 10 atm, Combustion and Flame, vol. 145, issue 3, pp. 512-520.

[136] **S.K. Prabhu, H. Li, D.L. Miller, et N.P. Cernansky** (1993) :
The Effect of Nitric Oxide on Autoignition of a Primary Reference Fuel Blend in a Motored Engine, SAE paper 932757.

[137] **T. Amano et F.L. Dryer** (1998) :
Effect of Dimethyl Ether, NOx, and Ethane on CH4 Oxidation: High Pressure, Intermediate-Temperature Experiments and Modeling, Symposium (International) on Combustion, vol. 27, pp. 397-404.

[138] **P.U. Ricklin, A. Kazakov, F.L. Dryer, S.C. Kong, et R.D. Reitz** (2002) :

The Effects of NOx Addition on the Auto Ignition Behavior of Natural Gas under HCCI Conditions, SAE paper 2002-01-1746.

[139] **M. Konno, Z. Chen, et K. Miki** (2003) :
Computational and experimental study on the influence of formaldehyde on HCCI combustion fueled with dimethyl ether, SAE paper 2003-01-1826.

[140] **Y. Yamaya, M. Furutani, et Y. Ohta** (2004) :
Premixed Compression Ignition of Formaldehyde-Doped Lean Butane/Air Mixtures in a Wide Range of Temperature, SAE paper 2004-01-1977.

[141] **Y. Yamaya, M. Furutani, et Y. Ohta** (2004) :
Advanced/Retarded Criterion on Ignition of Fuel/Air Mixtures with Formaldehyde Doping, The Sixth International Symposium on Diagnostics and Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines, COMODIA, Japan.

[142] **M. Furutani, M. Kono, M. Kojima, M. Nose, et Y. Ohta** (2001) :
Chemical Species Histories up to Ignition in Premixed-Compression-Ignition Natural-Gas Engine, The Fifth International Symposium on Diagnostics and Modeling of Combustion in Internal Combustion Engines, COMODIA, Japan.

[143] **M.H. Morsy** (2007) :
Ignition control of methane fueled homogeneous charge compression ignition engines using additives, Fuel, vol. 86, issue 4, pp. 533-540.

[144] **S. Sato, D. Jun, S. Kweon, D. Yamashita, et N. Iida** (2005) :
Basic Research on the Suitable Fuel for HCCI Engine From the Viewpoint of Chemical Reaction, SAE paper 2005-01-0149.

[145] **L. Pesant, L. Forti, et N. Jeuland** (2008) :
Effect of Fuel Characteristics on the Performances and Emissions of an Early-injection LTC/Diesel Engine, SAE paper 2008-01-2408.

[146] **C.T. Liu et W.T. Lindsay** (1970) :
Vapor pressure of D2O from 106 to 300°C, J.Chem.Eng.Data, vol. 15, pp. 510-513.

[147] **D.R. Stull** (1947) :
Vapor pressure of pure substances organic compounds, Ind.Eng.Chem, vol. 39, pp. 517-540.

[148] **WATERS** (1994) :
Waters sep-pak DNPH-Silica Cartridges, Care and Use Manual, Waters ref n°037506TP Revision 1.

[149] **D. Alseda** (2007) :
Contrôle de la combustion en mode HCCI par une formulation adaptée du carburant, Thèse, Université d'Orléans, France.

[150] **P. Dagaut, M. Cathonnet, J.P. Rouan, R. Foulatier, A. Quilgars, J.C. Boettner, F. Gaillard, et H. James** (1986) :
A jet-stirred reactor for kinetic studies of homogeneous gas-phase reactions at pressures up to ten atmospheres (~1MPa), J.Phys.E:Sci.Instrum., vol. 19, pp. 207-209.

[151] **P. Dagaut, M. Reuillon, et M. Cathonnet** (1995) :
Experimental-Study of the Oxidation of N-Heptane in A Jet-Stirred Reactor from Low-Temperature to High-Temperature and Pressures Up to 40-Atm, Combustion and Flame, vol. 101, issue 1-2, pp. 132-140.

[152] **P. Dagaut, F. Lecomte, S. Chevailler, et M. Cathonnet** (1998) :
Experimental and detailed kinetic modeling of nitric oxide reduction by a natural gas blend in simulated reburning conditions, Combustion Science and Technology, vol. 139, issue 1-6, pp. 329-363.

[153] **F. Adam, F. Bertoncini, V. Coupard, N. Charon, D. Thiébaut, D. Espinat, et M.C. Hennion** (2008) :
Using comprehensive two-dimensional gas chromatography for the analysis of oxygenates in middle distillates: I. Determination of the nature of biodiesels blend in diesel fuel, Journal of Chromatography A, vol. 1186, issue 1-2, pp. 236-244.

[154] **F. Adam, C. Vendeuvre, F. Bertoncini, D. Thiébaut, D. Espinat, et M.C. Hennion** (2008) :
Comprehensive two-dimensional gas chromatography for enhanced analysis of naphthas: New column combination involving permethylated cyclodextrin in the second dimension, Journal of Chromatography A, vol. 1178, issue 1-2, pp. 171-177.

[155] **S. Tanaka, F. Ayala, J.C. Keck, et J.B. Heywood** (2003) :
Two-stage ignition in HCCI combustion and HCCI control by fuels and additives, Combustion and Flame, vol. 132, issue 1-2, pp. 219-239.

[156] **H. Machrafi, P. Guibert, et S. Cavadias** (2008) :
HCCI engine modeling and experimental investigations - Part 2: The composition of a NO-PRF interaction mechanism and the influence of NO in EGR on auto-ignition, Combustion Science and Technology, vol. 180, issue 7, pp. 1245-1262.

[157] **G. Kalghatgi, P. Risberg, et H.E. Angstrom** (2006) :
Advantages of Fuels with High Resistance to Auto-ignition in Late-injection, Low-temperature, Compression Ignition Combustion, SAE paper 2006-01-3385.

[158] **J.P. Szybist et B.G. Bunting** (2005) :
Cetane Number and Engine Speed Effects on Diesel HCCI Performance and Emissions, SAE paper 2005-01-3723.

[159] **G. Subramanian, A.P. Da Cruz, R. Bounaceur, et L. Vervisch** (2007) :
Chemical impact of CO and H-2 addition on the auto-ignition delay of homogeneous n-heptane/air mixtures, Combustion Science and Technology, vol. 179, issue 9, pp. 1937-1962.

[160] **P. Dagaut, O. Mathieu, A. Nicolle, et G. Dayma** (2005) :
Experimental study and detailed kinetic modeling of the mutual sensitization of the oxidation of nitric oxide, ethylene, and ethane, Combustion Science and Technology, vol. 177, issue 9, pp. 1767-1791.

[161] **K. Kuwahara, H. Ando, M. Furutani, et Y. Ohta** (2005) :
Impact of formaldehyde addition on auto-ignition in internal-combustion engines, Jsme International Journal Series B-Fluids and Thermal Engineering, vol. 48, issue 4, pp. 708-716.

[162] **C.H. Liang, C.Y. Mou, et D.J. Lee** (2005) :
Skeleton kinetic model of acetaldehyde oxidation from comprehensive models, Chemical Engineering Science, vol. 60, issue 7, pp. 1939-1952.

[163] **P. Dagaut, M. Reuillon, D. Voisin, M. Cathonnet, M. McGuinness, et J.M. Simmie** (1995) :
Acetaldehyde oxidation in a JSR and ignition in shock waves: Experimental and comprehensive kinetic modeling, Combustion Science and Technology, vol. 107, issue 4-6, pp. 301-316.

[164] **M.U. Alzueta, R. Bilbao, et M. Finestra** (2001) :
Methanol oxidation and its interaction with nitric oxide, Energy & Fuels, vol. 15, issue 3, pp. 724-729.

[165] **A. Dubreuil, P. Saisirirat, F. Foucher, S. Chanchaona, et C. Mounaïm-Rousselle** (2007) : *Effect of a laboratory-simulated EGR on HCCI n-heptane/ethanol blend fuels combustion characteristics,* Third European Combustion Meeting, The Combustion Institute, Chania, Crete.

[166] **M. André, F. Foucher, C. Mounaïm-Rousselle, B. Moreau, B. Walter, et G. Bruneaux** (2008) :
Potentiel de la combustion HCCI et injection précoce, Poster présenté à l'Ecole de Combustion 2008, Fréjus, France.

XI

Annexes

Table des matières des annexes

Annexe I. Calcul de la température cylindre, le dégagement d'énergie, du taux d'EGR, et de la richesse 285

Annexe I.1. Logiciel de calcul ANADID 285

Annexe I.2. Calcul du taux d'EGR 287

Annexe I.3. Calcul de la richesse 287

Annexe II. Caractéristiques des analyseurs de gaz employés lors des essais sur banc moteur 289

Annexe II.1. Caractéristiques du chromatographe GC-FID 289

Annexe II.2. Caractéristiques du chromatographe HPLC 289

Annexe II.3. Caractéristiques du chromatographe GC-MS 290

Annexe III. Formules chimiques des molécules détectées dans les gaz brûlés du moteur HCCI 292

Annexe III.1. HC C_1-C_9 292

Annexe III.2. Aldéhydes et acétone 293

Annexe III.3. HAP 293

Annexe IV. Caractéristiques des analyseurs de gaz employé avec le réacteur auto-agité par jets gazeux294

Annexe IV.1. Caractéristiques du spectroscope FTIR 294

Annexe IV.2. Caractéristiques du chromatographe GC-TCD 297

Annexe IV.3. Caractéristiques du chromatographe GC-FID pour l'analyse des HC C_1-C_5 298

Annexe IV.4. Caractéristiques du chromatographe GC-FID pour l'analyse de l'éthanol, du propanal, du n-heptane et du toluène 298

Annexe V. Valeurs de référence pour la composition modèle de l'air frais 300

Annexe VI. Teneurs minimales et maximales de chacune des espèces détectées en entrée du circuit EGR et à l'admission 301

Annexe VI.1. Teneurs à l'entrée du circuit EGR 301

Annexe VI.2. Teneurs à l'admission 302

Annexe VII. Publications et communications issues de ce travail de thèse 303

Annexe VII.1. Publications et brevets *303*

Annexe VII.2. Conférences *303*

Annexe VII.3. Posters *304*

Annexe I. Calcul de la température cylindre, le dégagement d'énergie, du taux d'EGR, et de la richesse

Annexe I.1. Logiciel de calcul ANADID

Le logiciel ANADID (ANAlyse de la combustion dans les moteurs Diesel à Injection Directe) est un logiciel entièrement conçu par l'IFP, la version utilisée étant la version enrichie 2.4.3. Grâce aux caractéristiques intrinsèques du moteur, aux conditions de pression/température à l'admission et à la pression cylindre ainsi que grâce au taux d'EGR, ce logiciel permet de calculer la température cylindre au cours d'un cycle moteur ainsi que le dégagement d'énergie.

Ce logiciel permet de faire des analyses de combustion. Cela consiste à déterminer l'évolution de la fraction brûlée ainsi que le dégagement d'énergie, qui n'est autre que la dérivée de la fraction brûlée par rapport à l'angle vilebrequin. Le dégagement d'énergie permet de rendre compte de la vitesse de combustion et de la quantité totale d'énergie libérée à l'instant t.

Ce logiciel se base sur un modèle "une zone" qui s'appuie sur le modèle physique décrit par Kreiger et Borman[17] qui peut être schématisé par la figure suivante :

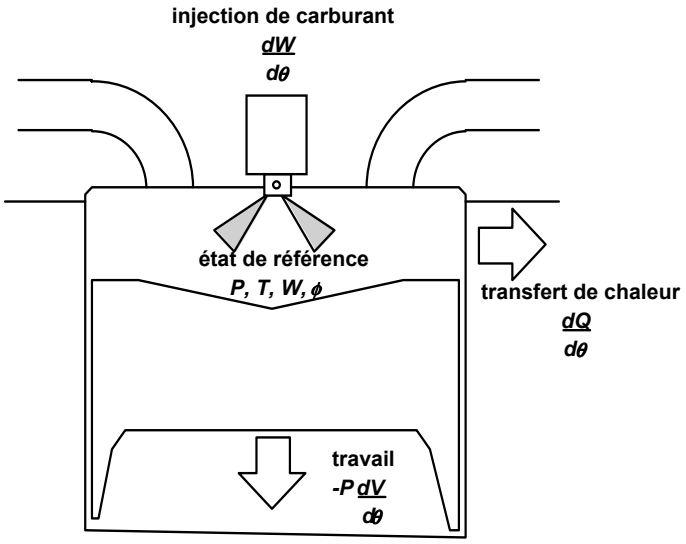


Figure Annexe I - 1: Schéma du modèle physique

Sur la Figure Annexe I - 1, W indique la masse de gaz injectée, θ l'angle vilebrequin, P la pression cylindre, T la température cylindre, Φ la richesse des gaz, V le volume de la chambre et Q les transferts thermiques.

[17] **R.B. Krieger et G.L. Borman** (1966) :
The Computation of Apparent Heat Release for Internal Combustion Engines, Proceedings of the fifth annual meeting of the ASME, New York

Ce modèle considère une masse de gaz composé d'air pur, de produits de combustion et dans laquelle est injecté le carburant. Les principales hypothèses posées pour le modèle sont :

- la composition des gaz est variable au cours de la combustion, mais homogène à chaque instant,
- le mélange homogène, composé d'air frais et de produits de combustion, est considéré comme un mélange de gaz parfaits. Par conséquent, les propriétés thermodynamiques respectent les lois de mélange des gaz parfaits et sont calculées par interpolation de tables[18],
- la pression cylindre est uniforme,
- les gaz sont en équilibre thermodynamique à chaque instant,
- les gaz échangent de la chaleur avec les parois de la chambre de combustion. Sept parois sont considérées dans ce modèle : le piston, la chemise, la culasse, les deux soupapes d'admission et les deux d'échappement. Ces parois ont, chacune, une température constante et uniforme,
- le carburant est introduit à température fixe. Le modèle ne tient pas compte de la chaleur latente de vaporisation.

La composition des gaz dans le cylindre respecte[19] : l'équation de combustion incomplète (Réaction Annexe I - 1) et les équilibres chimiques (Réaction Annexe I - 2). Cependant, d'après l'évolution de la cinétique chimique de ces réactions de dissociation, il est supposé que ces équilibres chimiques sont figés lorsque la température devient inférieure à 1600K.

Réaction Annexe I - 1 : équation de combustion incomplète implémentée dans le modèle :

$$C_xH_yO_zN_r + \frac{(x+\frac{y}{4}-\frac{z}{2})}{\phi}(O_2+3{,}73N_2+0{,}044Ar)$$
$$\rightarrow x_1H + x_2O + x_3N + x_4H_2 + x_5OH + x_6CO + x_7NO + x_8O_2 + x_9H_2O + x_{10}CO_2 + x_{11}N_2 + x_{12}Ar$$

Réaction Annexe I - 2 : équilibres chimiques des espèces en présence :

$$\frac{1}{2}H_2 \rightarrow H \qquad \frac{1}{2}O_2+\frac{1}{2}N_2 \rightarrow NO$$
$$\frac{1}{2}O_2 \rightarrow O \qquad H_2+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O \qquad \frac{1}{2}O_2+\frac{1}{2}H_2 \rightarrow OH$$
$$\frac{1}{2}N_2 \rightarrow N \qquad CO+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$$

[18] **JANAF** (1985) :
JANAF Thermochemical Tables, 3d edition, *Journal of Physical and Chemical Refence Data, vol. 14*

[19] **C. Olikara et G.L. Borman** (1975) :
A Computer Program for Calculating Properties of Equilibrium Combustion Products with some Applications to I.C. Engines, *SAE paper n°750468*

Ainsi, par un algorithme pas à pas, cela permet, par itération, de calculer à chaque angle donné, la fraction de gaz brûlés, la température au sein de la chambre et donc d'en déduire à chaque pas le dégagement d'énergie.

Annexe I.2. Calcul du taux d'EGR

Le taux d'EGR est recalculé en raison de l'encrassement du filtre céramique servant à l'acquisition du taux d'EGR. Le filtre étant changé chaque matin, les cinq premières valeurs relevées vont servir de références pour recalculer le taux d'EGR. Le taux d'EGR ne peut être recalculé que pour des points de fonctionnement moteur avec certaines caractéristiques communes : le régime moteur N, le richesse Φ, la pression admission P_2 et la température admission T_2 afin de conserver un rendement volumétrique constant.

Soit A le point de référence et B le point de fonctionnement dont il faut recalculer le taux d'EGR. Par acquisition du point de fonctionnement A, on a le débit d'air Q_{airA}, le taux d'EGR Tx_{EGRA} et le rendement volumétrique en air frais $\eta_{volairA}$.

On peut d'abord calculer le débit d'air EGR :

$$Q_{EGRA} = Q_{airA} x \frac{Tx_{EGRA}}{1 - Tx_{EGRA}}$$

On en déduit ainsi le rendement volumétrique total du moteur à ce point de fonctionnement :

$$\eta_{voltotA} = \eta_{volairA} x \frac{Q_{airA} + Q_{EGRA}}{Q_{airA}}$$

On peut donc recalculer le taux d'EGR du point B. A noter que pour le point B, sont acquis les valeurs expérimentales du débit d'air Q_{airB} et du rendement volumétrique en air frais $\eta_{volairB}$, valeurs nullement influencées par l'acquisition des valeurs du taux d'EGR.

$$Q_{EGRB} = \frac{\eta_{voltotA}}{\eta_{volairB}} x Q_{airB} - Q_{airB}$$

On en déduit alors le taux d'EGR au point de fonctionnement B :

$$Tx_{EGRB} = \frac{Q_{EGRB}}{Q_{airB} + Q_{EGRB}}$$

Annexe I.3. Calcul de la richesse

La mesure de la richesse du mélange se fait par calcul par l'analyseur 5 gaz Pierburg grâce à la mesure des différentes concentrations en polluants.

Le calcul est réalisé comme suit :

$\%N_2 = 100 - (\%CO_2 + \%CO + \%HC + \%O_2 + \%NO_X)$

pourcentage en équivalent CH_4

À la stoechiométrie on a :

$$C_xH_y + (x + \frac{y}{4})(O_2 + 3{,}78N_2) \rightarrow xCO_2 + (x + \frac{y}{4}).3{,}78.N_2 + \frac{y}{2}H_2$$

$$C_1H_{y/x} + (1 + \frac{y}{4x})(O_2 + 3{,}78N_2) \rightarrow CO_2 + \underbrace{(1 + \frac{y}{4x}).3{,}78.N_2}_{A} + \frac{y}{2x}H_2$$

$$Valeur_{stoechio} = \left(C/N_2\right)_{stoechio} = 1/A$$

À richesse quelconque, on a :

$$Valeur_{réelle} = \left(C/N_2\right)_{réelle} = \frac{\%HC + \%CO + \%CO_2}{\%N_2 + \%NO_x/2}$$

On peut alors calculer la richesse du mélange :

$$\phi_{calcul5gaz} = \frac{Valeur_{stoechio}}{Valeur_{réelle}}$$

Annexe II. Caractéristiques des analyseurs de gaz employés lors des essais sur banc moteur

Pour analyser les gaz brûlés présents dans le circuit EGR, on rappelle qu'une baie 5 gaz (non présentée de nouveau ici), un chromatographe GC-FID, un chromatographe HPLC et un chromatographe GC-MS ont été utilisés.

Annexe II.1. Caractéristiques du chromatographe GC-FID

Le chromatographe à phase gazeuse GC équipé d'un FID, utilisé pour l'analyse des HC de type C_1-C_9 lors de nos essais moteurs, était un modèle Varian 3400. Ce chromatographe est équipé d'une colonne en alumine Al_2O_3/KCl, de 50m de long et de 0,53mm de diamètre intérieur. La boucle d'injection est de 30mL mais une fois l'échantillon injecté dans la boucle, il est poussé par un flux d'Hélium. Une partie est évacuée par la fuite de 30mL/min, et le reste est injecté dans la colonne. L'Hélium est utilisé comme gaz vecteur avec un débit de 40mL/min au niveau de la boucle et donc avec un débit d'environ 10mL/min dans la colonne de séparation. Afin de quantifier précisément le débit de fuite et le débit circulant dans la colonne, deux mesures sur des étalons de propane (concentrés à 40,4ppmv) sont réalisées chaque matin. Le détecteur est maintenu à température fixe, à 250°C. Afin d'avoir une bonne séparation des hydrocarbures légers, une montée en température de la colonne a été programmée (5°C/min) suivie d'un plateau à 200°C (Figure Annexe II - 1). Cette méthode permet de détecter 159 espèces différentes. Les résultats sont présentés par masse molaire croissante.

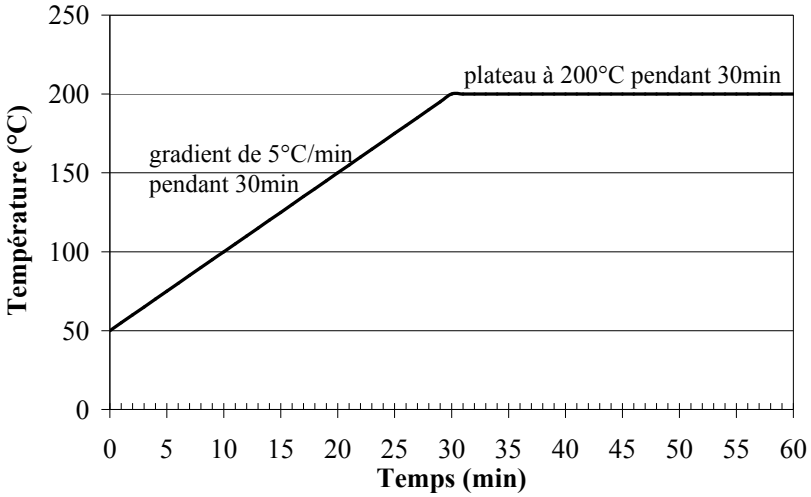


Figure Annexe II - 1 : Évolution de la température en fonction du temps pour la programmation du GC-FID

Annexe II.2. Caractéristiques du chromatographe HPLC

Le chromatographe à phase liquide haute performance utilisé pour l'analyse des aldéhydes et des cétones lors de nos essais en moteur, était un modèle Waters 600MS.

Cependant, au cours de ces 3 ans d'expériences, le matériel a été changé et donc aussi la méthode d'analyse.

Nous avons utilisé, en premier lieu, 2 colonnes en série Agilent de type Eclipse XDBC8 de 0,15m de long chacune et de 4,6mm de diamètre intérieur. La température du four est constante à 65°C. Dans ce cas-ci, le solvant vecteur utilisé est un mélange d'eau et de méthanol dont le rapport volumique varie en fonction du temps (Tableau Annexe II - 1). L'analyse chromatographique dure alors 90min.

Tableau Annexe II - 1 : Évolution de la concentration des solvants vecteurs lors de l'analyse HPLC

Temps d'analyse (min)	% eau	% méthanol
initial	39	61
50	0	100
65	39	61

Ensuite, ce chromatographe a été équipé d'une colonne Agilent Zorbax ODS de 0,25m de long et de 4,6mm de diamètre intérieur, en remplacement des 2 colonnes en série précédentes. La température du four est constante à 25°C. Dans ce cas-ci, le solvant vecteur est un mélange d'eau et d'acétonitrile dont le rapport volumique est, respectivement, de 35% et de 65%. L'analyse chromatographique dure alors 35min.

Il est à noter qu'entre ces deux méthodes, malgré une méthodologie d'analyse différente et donc des temps de rétention des espèces différents, les espèces détectées sont les mêmes. En effet, la première permet de détecter 19 aldéhydes et 3 cétones, tandis que la première permet de détecter 14 aldéhydes et 1 cétone, qui sont les espèces majoritaires détectées avec la première méthode. C'est pourquoi, seules les analyses de 14 aldéhydes et de l'acétone sont présentées. Les résultats sont présentés par ordre de masse molaire croissante.

Annexe II.3. Caractéristiques du chromatographe GC-MS

Le chromatographe à phase gazeuse couplé avec un spectromètre de masse utilisé pour l'analyse des HAP gazeux lors de nos essais moteurs, était un modèle Fisons GC8000. Ce chromatographe est équipé d'une colonne de séparation Varian Factor Four – 5MS de 30m de long et de 0,32mm de diamètre intérieur mais aussi d'une pré-colonne pour la mise en condition en silice désactivée de 1m de long et de 0,53mm de diamètre intérieur. Du dichlorométhane est utilisé comme solvant car lors de sa vaporisation aux températures de fonctionnement de la colonne (le dichlorométhane se vaporisant à partir de 40°C), il va entraîner avec lui les HAP en phase liquide. Le gaz vecteur utilisé est de l'Hélium avec un débit de 1mL/min. Afin d'avoir une bonne séparation de ces HAP, un premier gradient de température de la colonne a été programmé (2°C/min) jusqu'à 42°C,

puis un gradient de 15°C/min jusqu'à 90°C, puis de 10°C/min jusqu'à 320°C, puis un palier à 320°C pendant 30min (Figure Annexe II - 2). Cette méthode permet de détecter 14 HAP différents. Les résultats sont présentés par ordre de masse molaire croissante.

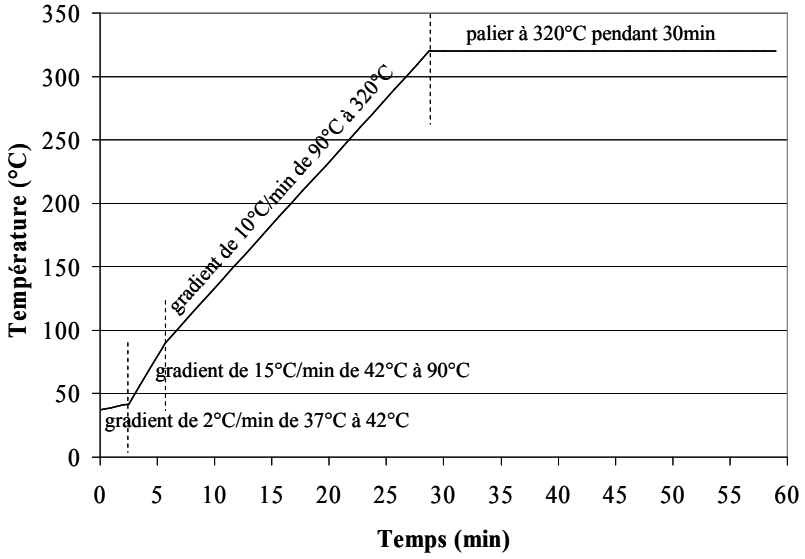


Figure Annexe II - 2 : Évolution de la température en fonction du temps pour la programmation du GC-MS

Annexe III. Formules chimiques des molécules détectées dans les gaz brûlés du moteur HCCI

Annexe III.1. HC C_1-C_9

Nom générique	Structure chimique	Formule	M (g/mol)
Méthane		CH_4	16,043
Acétylène		C_2H_2	26,038
Ethylène		C_2H_4	28,054
Ethane		C_2H_6	30,07
M-acétylène		C_3H_4	40,065
Propylène		C_3H_6	42,081
Propane		C_3H_8	44,097
1,3-Butadiène		C_4H_6	54,092
t-2-Butène		C_4H_8	56,108
1-Butène		C_4H_8	56,108
2-M-Propène		C_4H_8	56,108
c-2-Butène		C_4H_8	56,108
Butane		C_4H_{10}	58,124
2-M-1,3-Butadiène		C_5H_8	68,119
3-M-1-Butène		C_5H_{10}	70,135
t-2-Pentène		C_5H_{10}	70,135
1-Pentène		C_5H_{10}	70,135

Nom générique	Structure chimique	Formule	M (g/mol)
2-M-1-Butène		C_5H_{10}	70,135
c-2-Pentène		C_5H_{10}	70,135
Benzène		C_6H_6	78,115
1-M-Cyc-Pentène		C_6H_{10}	82,147
Cyc-Hexène		C_6H_{10}	82,147
c-4-M-2-Pentène		C_6H_{12}	84,162
t-4-M-2-Pentène		C_6H_{12}	84,162
(c+t)-3-Hexène		C_6H_{12}	84,162
3,3-DM-1-Butène		C_6H_{12}	84,162
2-M-1-Pentène		C_6H_{12}	84,162
1-Hexène		C_6H_{12}	84,162
Toluène		C_7H_8	92,142
E-benzéne		C_8H_{10}	106,169
m&p-Xylène		C_8H_{10}	106,169
3-M-Octane		C_9H_{20}	128,26
Nonane		C_9H_{20}	128,26

Annexe III.2. Aldéhydes et acétone

Nom générique	Structure chimique	Formule	M(g/mol)
Formaldéhyde		CH_2O	30,026
Acétaldéhyde		C_2H_4O	44,053
2-Propenal		C_3H_4O	56,065
Acétone		C_3H_6O	58,081
Propanal		C_3H_6O	58,081
Crotonaldéhyde		C_4H_6O	70,092
2-M-2-Propenal		C_4H_6O	70,092
Butanal		C_4H_8O	72,108

Nom générique	Structure chimique	Formule	M(g/mol)
3-M-Butanal		$C_5H_{10}O$	86,135
Pentanal		$C_5H_{10}O$	86,135
Hexanal		$C_6H_{12}O$	100,162
Benzaldéhyde		C_7H_6O	106,125
2-M-Benzaldehyde		C_8H_8O	120,152
3-M-Benzaldehyde		C_8H_8O	120,152
4-M-Benzaldehyde		C_8H_8O	120,152

Annexe III.3. HAP

Nom générique	Structure chimique	Formule	M (g/mol)
Naphtalène		$C_{10}H_8$	128,17
2-M-Naphtalène		$C_{11}H_{10}$	142,2
1-M-Naphtalène		$C_{11}H_{10}$	142,2
Acénaphtylène		$C_{12}H_8$	152,197
Biphényl		$C_{12}H_{10}$	154,21
Acénaphtène		$C_{12}H_{10}$	154,21
2-6-DM-Naphtalène		$C_{12}H_{12}$	156,23

Nom générique	Structure chimique	Formule	M (g/mol)
Fluorène		$C_{13}H_{10}$	166,22
2-3-5-TM-Naphtalène		$C_{13}H_{14}$	170,26
Phénanthrène		$C_{14}H_{10}$	178,23
Anthracène		$C_{14}H_{10}$	178,23
1-M-Phenanthrène		$C_{15}H_{12}$	192,26
Fluoranthène		$C_{16}H_{10}$	202,26
Pyrène		$C_{16}H_{10}$	202,26

Annexe IV. Caractéristiques des analyseurs de gaz employé avec le réacteur auto-agité par jets gazeux

Pour analyser les gaz en sortie du réacteur auto-agité par jets gazeux, on rappelle qu'un appareil de spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier ainsi qu'un GC-TCD et deux GC-FID ont été employés.

Annexe IV.1. Caractéristiques du spectroscope FTIR

Le spectroscope utilisé lors de ces expériences était un spectroscope FTIR de modèle Nexus Thermo Nicolet. Trois méthodes de détection ont été développées selon le carburant de base employé dans les expériences. Ainsi, une méthode a été créée pour l'utilisation du 1-octène et deux autres pour l'utilisation du n-heptane/toluène.

A partir des spectres des différentes espèces étalons, il a fallu définir les zones d'interférences entre les différentes espèces en présence (Figure III.2-4, Figure Annexe IV - 1, Figure Annexe IV - 2, et Figure Annexe IV - 3).

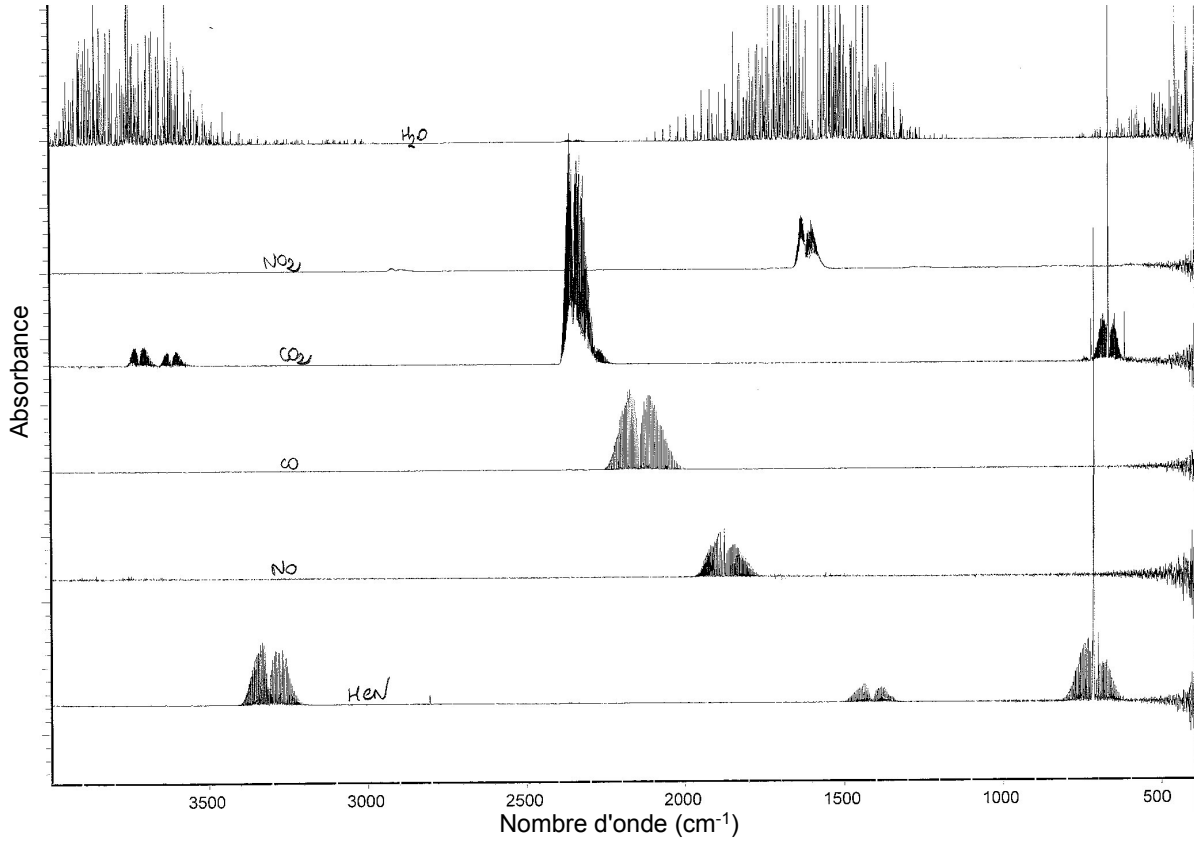


Figure Annexe IV - 1 : Spectre d'absorption de : H_2O, CO, CO_2, NO, NO_2, HCN, par spectroscopie FTIR

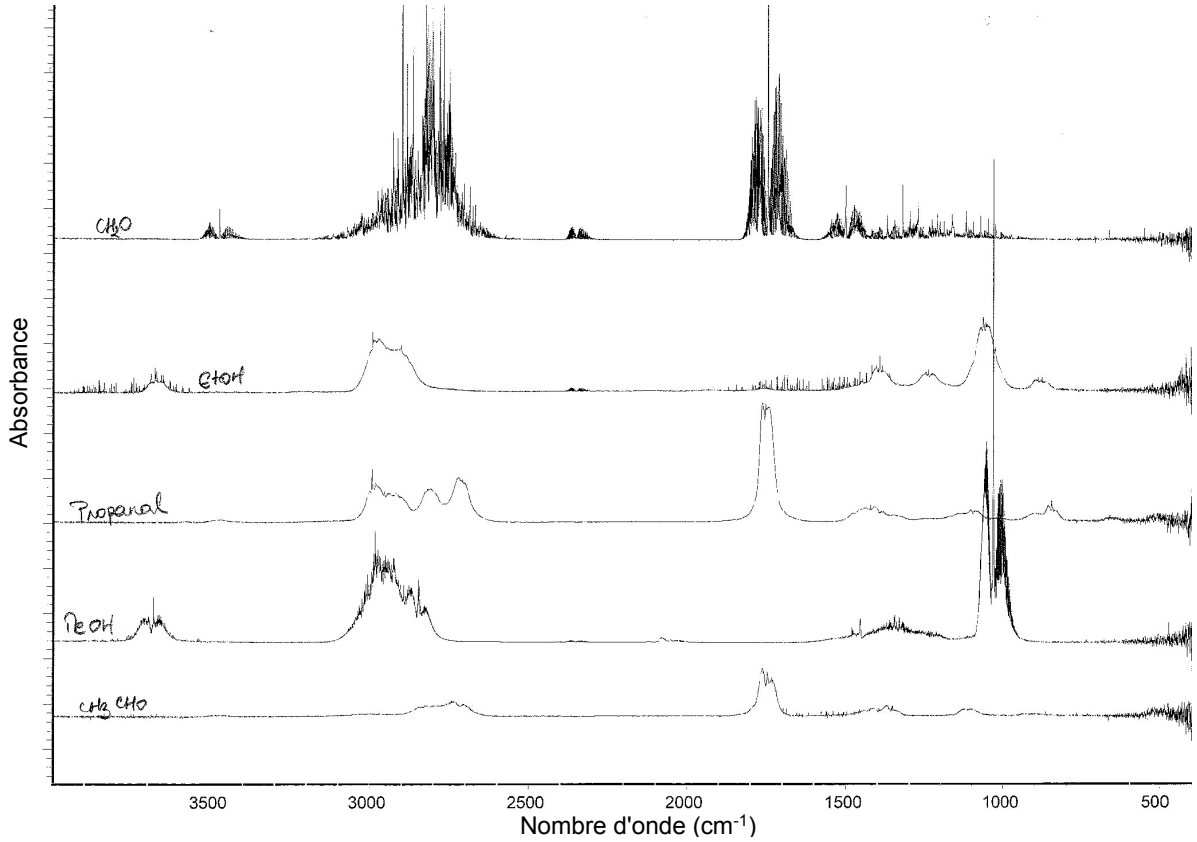


Figure Annexe IV - 2 : Spectre d'absorption de : CH_2O, acétaldéhyde, 2-propanal, méthanol et éthanol, par spectroscopie FTIR

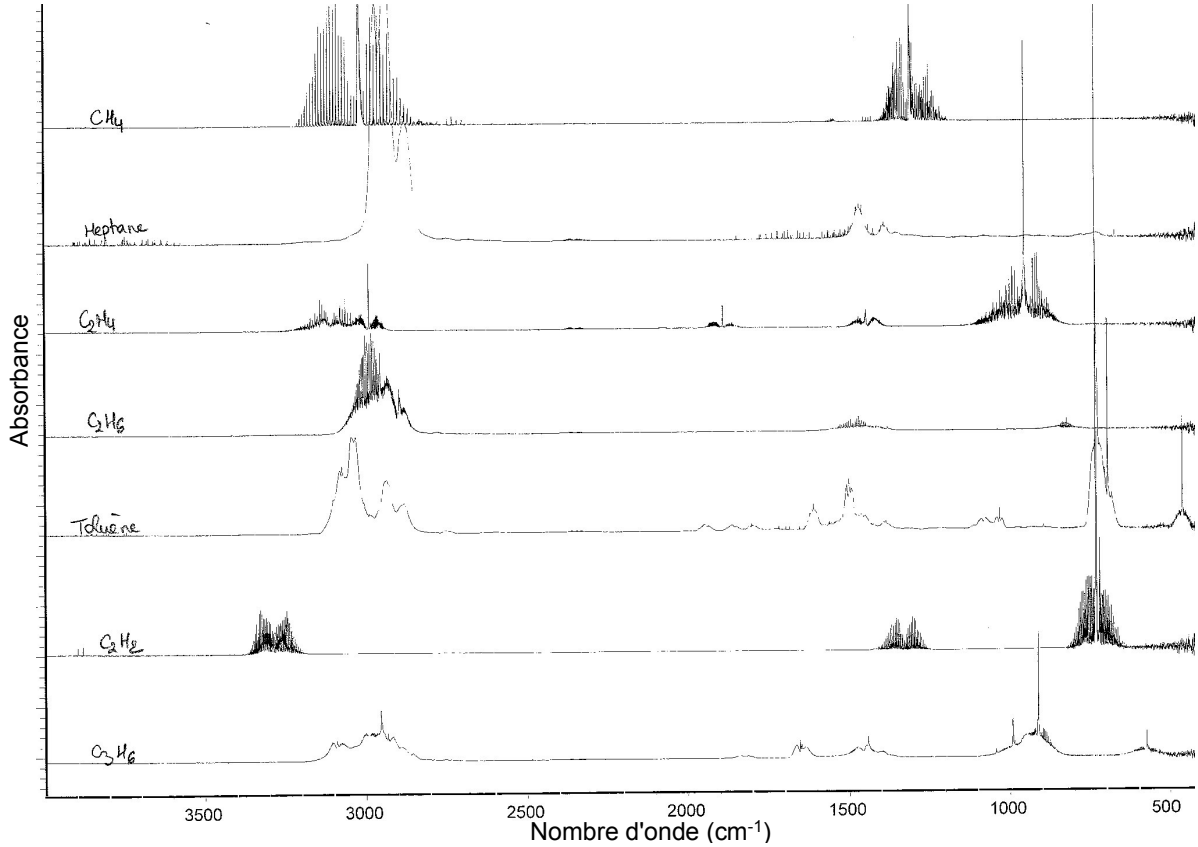


Figure Annexe IV - 3 : Spectre d'absorption de : CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_6, n-heptane et toluène, par spectroscopie FTIR

Les méthodes de détection permettent ainsi de définir les zones d'interférence entre les spectres des différentes espèces analysées et de définir la longueur d'onde sur laquelle la concentration de l'espèce en question doit être évaluée. Les trois programmes définissant les domaines d'analyse et les séparations pour la détection des spectres sont présentés dans les trois tableaux suivants.

On notera I : zone d'interférence entre les différentes espèces et S : région de détection de l'espèce.

Tableau Annexe IV - 1 : Programmation du logiciel de la spectroscopie FTIR pour la détection des spectres – cas du 1-octène comme base carburant

domaines	CO2 (high)	CO2 (low)	H2O	NO	NO2	N2O	HCN	CO a	CO b	CH4	C2H4	C2H6	C3H6	C2H2	CH3OH	HCHO	CH3CHO	1-octène
710,0 - 915,0	-	I	-	-	-	-	S	-	-	-	I	I	S	I	-	-	-	I
940,0 - 960,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	S	-	I	-	I	-	I	I
970,0 - 997,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	I	I	I	-	S	-	I	I
1468,0 - 2108,5	-	-	I	S	S	-	I	-	S	I	I	S	I	I	I	I	I	I
1741,7 - 1747,4	-	-	I	-	-	-	-	-	-	-	-	I	-	-	-	S	I	I
1760,0 - 1780,0	-	-	I	I	I	-	-	-	-	-	-	-	I	-	-	I	S	I
1980,0 - 2250,0	-	I	I	-	-	I	-	S	-	-	-	-	-	-	I	-	-	-
2150,0 - 3910,0	-	I	S	-	-	S	-	I	-	S	I	I	I	I	-	I	-	-
2200,0 - 2400,0	-	S	-	-	-	I	-	I	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2367,0 - 2383,7	S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2800,0 - 3000,0	-	-	-	-	I	-	-	-	-	I	I	I	I	-	I	I	I	S
3210,0 - 3400,0	-	-	I	-	-	-	I	-	-	I	I	-	I	S	-	-	-	I

Tableau Annexe IV - 2 : Programmation du logiciel de la spectroscopie FTIR pour la détection des spectres – cas du mélange n-heptane/toluène (90/10) comme base carburant

domaines	CO2 (High)	CO2 (Low)	CO	H2O	NO	NO2	HCN	CH4	C2H4	C2H6	C3H6	CH20	CH3CHO	C3H6O	MeOH	EtOH	Heptane	Toluène
650,0 - 820,0	-	I	-	-	-	-	I	-	-	-	-	-	-	I	-	-	-	S
710,0 - 915,0	-	I	-	-	-	-	S	-	I	I	S	-	-	I	-	-	-	I
940,0 - 960,0	-	-	-	-	-	-	-	-	S	-	-	-	-	-	I	-	-	-
988,0 - 1065,0	-	-	-	-	-	-	-	-	I	-	I	I	I	-	S	I	-	I
1008,0 - 1104,0	-	-	-	-	-	-	-	-	I	-	I	I	I	-	I	I	I	I
1423,0 - 1515,0	-	-	-	I	-	-	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I	S	I
1468,0 - 2108,5	-	-	I	I	S	S	-	-	I	S	I	I	I	I	I	I	I	I
1700,0 -1800,0	-	-	-	I	I	-	-	-	-	-	I	I	S	S	-	S	-	I
1741,7 - 1747,4	-	-	-	I	-	-	-	-	-	-	-	S	-	I	-	-	I	I
1980,0 - 2250,0	-	I	S	I	-	-	-	-	I	-	-	-	-	-	I	-	-	-
2150,0 - 3910,0	-	I	I	S	-	I	-	S	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
2250,0 - 2390,0	-	S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2367,0 - 2383,7	S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Tableau Annexe IV - 3 : Programmation du logiciel de la spectroscopie FTIR pour la détection des spectres – cas du mélange n-heptane/toluène (90/10) comme base carburant pour l'étude de l'effet du propanal

domaines	CO2 (high)	CO2 (low)	CO	H2O	NO	NO2	HCN	CH4	C2H4	C2H6	C3H6	n-heptane	Toluène	CH2O	Acetaldehyde	Propanal	Méthanol	Ethanol
650,0 - 820,0	-	I	-	-	-	-	I	-	-	-	-	-	S	-	-	I	-	-
710,0 - 915,0	-	I	-	-	-	-	S	-	I	I	S	-	I	-	-	I	-	I
940,0 - 960,0	-	-	-	-	-	-	-	-	S	-	-	-	-	-	-	-	I	-
988,0 - 1065,0	-	-	-	-	-	-	-	-	I	-	I	-	I	I	I	-	S	I
1008,0 - 1104,0	-	-	-	-	-	-	-	-	I	-	I	I	I	I	I	-	I	S
1423,0 - 1515,0	-	-	-	I	-	-	I	I	I	I	I	S	I	I	I	I	I	-
1468,0 - 2108,5	-	-	I	I	S	S	-	-	I	S	I	I	I	I	I	I	I	-
1700,0 - 1800,0	-	-	-	I	I	-	-	-	-	-	I	-	I	I	S	S	-	-
1741,7 - 1747,4	-	-	-	I	-	-	-	-	-	-	-	I	I	S	-	I	-	-
1980,0 - 2250,0	-	I	S	I	-	-	-	-	I	-	-	-	-	-	-	-	I	-
2150,0 - 3910,0	-	I	I	S	-	I	-	S	I	I	I	I	I	I	I	I	I	I
2250,0 - 2390,0	-	S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2367,0 - 2383,7	S	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

Annexe IV.2. Caractéristiques du chromatographe GC-TCD

Le chromatographe à phase gazeuse GC-TCD utilisé lors de ces expériences était un modèle Varian 3300. Ce chromatographe est équipé d'une colonne en Silice avec du carboplot P7 de longueur 25m et de diamètre intérieur 0,53mm. Le gaz vecteur dans ce cas-ci est le N_2 avec un débit de 15mL/min. Le détecteur est maintenu, à température fixe, à 120°C.

La séparation des espèces dans la colonne est réalisée pendant 1,70min et il n'y a pas de montée en température, la colonne étant maintenue à 35°C (Figure Annexe IV - 4).

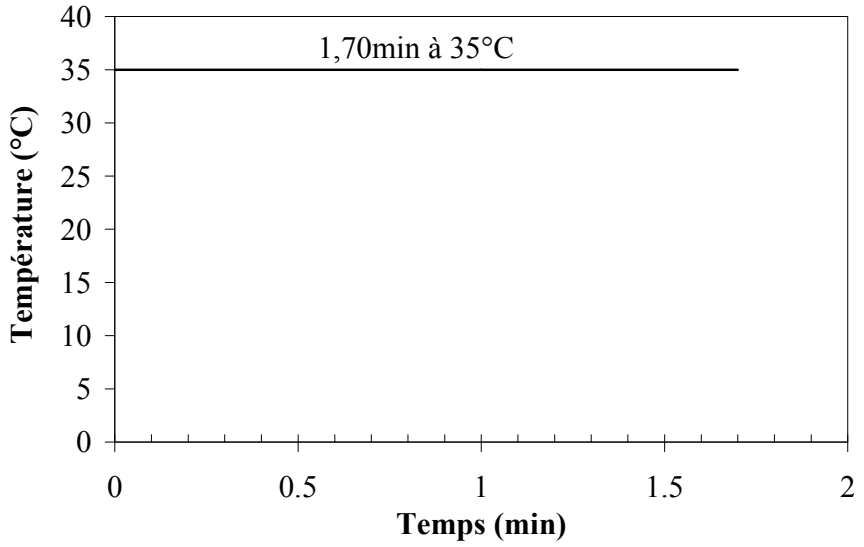


Figure Annexe IV - 4 : Évolution de la température en fonction du temps pour la programmation du GC-TCD

Annexe IV.3. Caractéristiques du chromatographe GC-FID pour l'analyse des HC C_1-C_5

Le chromatographe à phase gazeuse GC équipé d'un FID utilisé pour l'analyse des HC de type C_1-C_5, était un modèle Varian 3400. Ce chromatographe est équipé d'une colonne en alumine Al_2O_3/KCl, de 50m de long et de 0,32mm de diamètre intérieur. Le gaz vecteur, dans ce cas-ci, est l'Hélium avec un débit de 1,5mL/min. Le détecteur est maintenu, à température fixe, à 250°C. Afin d'avoir une bonne séparation des hydrocarbures légers, une montée en température de la colonne a été programmée (10°C/min) suivie d'un plateau (Figure Annexe IV - 5).

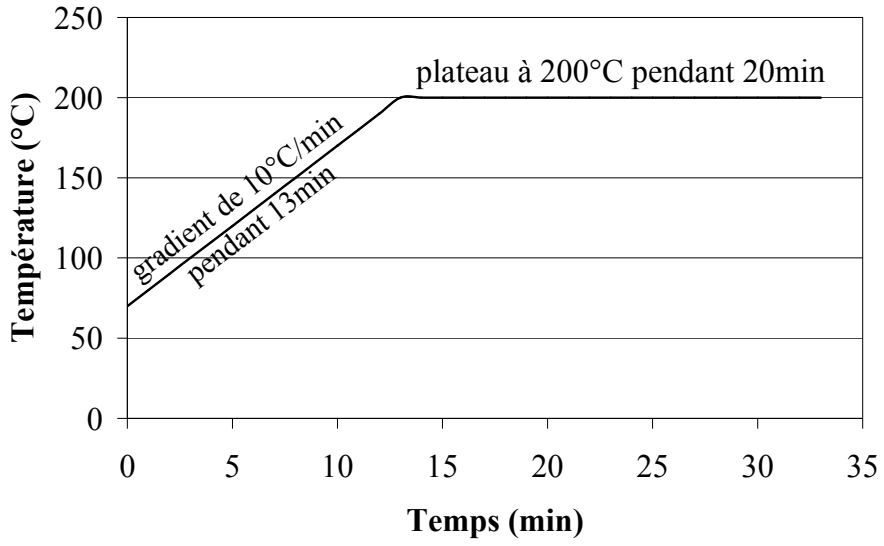


Figure Annexe IV - 5 : Évolution de la température en fonction du temps pour la programmation du premier GC-FID

Annexe IV.4. Caractéristiques du chromatographe GC-FID pour l'analyse de l'éthanol, du propanal, du n-heptane et du toluène

Le chromatographe à phase gazeuse équipé d'un FID utilisé pour l'analyse de l'éthanol, du propanal, du n-heptane et du toluène était un modèle Varian CP3800. Il est équipé d'une colonne DB624 de 60m avec un diamètre intérieur de 0,32mm. Le gaz vecteur est l'Hélium avec un débit de 1,2mL/min. Le détecteur est maintenu à température fixe, à 250°C. Afin d'avoir une bonne séparation entre les hydrocarbures légers et les hydrocarbures plus lourds, la montée en température a été divisée en trois parties : un premier plateau pour séparer les hydrocarbures légers puis une montée en température de la colonne (7°C/min) et enfin un dernier plateau pour la séparation du toluène (Figure Annexe IV - 6).

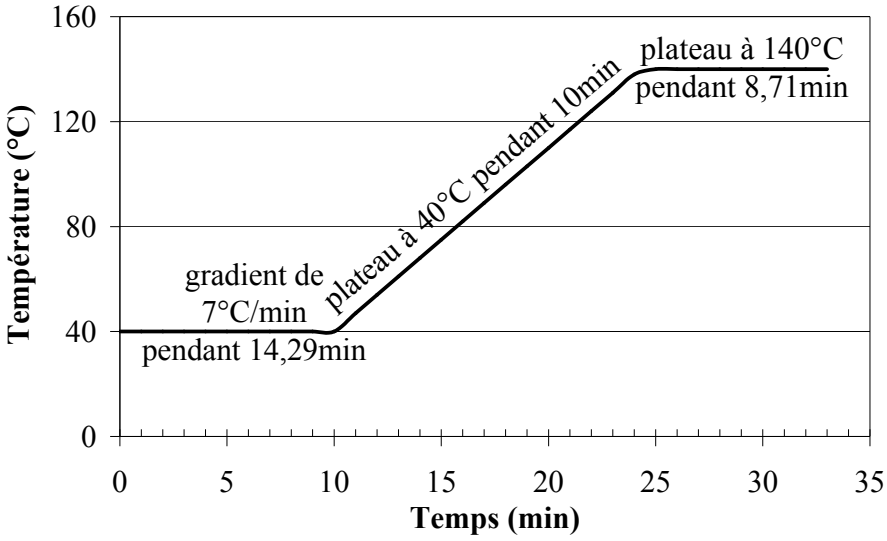


Figure Annexe IV - 6 : Évolution de la température en fonction du temps pour la programmation du second GC-FID

Annexe V. Valeurs de référence pour la composition modèle de l'air frais

baie 5 gaz	CO2	%	0,25
	O2	%	20,9
	HC	ppmc	370
	CO	%	0,01
	NOx	ppm	0,0045
aldéhydes	Formaldéhyde	ppmv	0,0009
	Acétaldéhyde	ppmv	0,00045
	2-Propenal	ppmv	0
	Acétone	ppmv	0
	Propanal	ppmv	0
	Crotonaldéhyde	ppmv	0
	2-M-2-Propenal	ppmv	0
	Butanal	ppmv	0
	3-M-Butanal	ppmv	0
	Pentanal	ppmv	0
	Cyclohexanone	ppmv	0
	Hexanal	ppmv	0
	Benzaldéhyde	ppmv	0
	2-m-Benzaldehyde	ppmv	0
	3-m-Benzaldehyde	ppmv	0
	4-m-Benzaldehyde	ppmv	0
HAP	Naphtalène	ppmv	0
	2-M-Naphtalène	ppmv	0
	1-M-Naphtalène	ppmv	0
	Acénaphtylène	ppmv	0
	Biphényl	ppmv	0
	Acénaphtène	ppmv	0
	2,6-DM-Naphtalène	ppmv	0
	Fluorène	ppmv	0
	2,3,5-TM-Naphtalène	ppmv	0
	Phénanthrène	ppmv	0
	Anthracène	ppmv	0
	1-M-Phenanthrène	ppmv	0
	Fluoranthène	ppmv	0
	Pyrène	ppmv	0

HC	Méthane	ppmv	20,3000
	Acétylène	ppmv	9,9264
	Ethylène	ppmv	49,7084
	Ethane	ppmv	1,8336
	M-acétylène	ppmv	0,6967
	Propylène	ppmv	10,7231
	Propane	ppmv	0,2230
	1,3-Butadiène	ppmv	2,8497
	t-2-Butène	ppmv	0,3106
	1-Butène	ppmv	2,3073
	2-M-Propène	ppmv	0,8047
	c-2-Butène	ppmv	0,1840
	Butane	ppmv	0,3045
	2-M-1,3-Butadiène	ppmv	0,4644
	3-M-1-Butène	ppmv	0,2152
	t-2-Pentène	ppmv	0,1309
	1-Pentène	ppmv	0,8531
	2-M-1-Butène	ppmv	0,2903
	c-2-Pentène	ppmv	0,1082
	Benzène	ppmv	1,8502
	1-M-Cyc-Pentène	ppmv	0,1307
	Cyc-Hexène	ppmv	0,1083
	c-4-M-2-Pentène	ppmv	0,5656
	t-4-M-2-Pentène	ppmv	0,1068
	c-3-Hexène+t	ppmv	0,2234
	3,3-DM-1-Butène	ppmv	0,2753
	2-M-1-Pentène	ppmv	0,1000
	1-Hexène	ppmv	0,7169
	Toluène	ppmv	0,4418
	E-Benzène	ppmv	0,1515
	m&p-Xylène	ppmv	0,1042
	Nonane	ppmv	0,0475
	3-M-Octane	ppmv	0,2552

Annexe VI. Teneurs minimales et maximales de chacune des espèces détectées en entrée du circuit EGR et à l'admission

Annexe VI.1. Teneurs à l'entrée du circuit EGR

Tableau Annexe VI - 1 : Teneurs minimale et maximale de chacune des espèces détectées en entrée du circuit (valeurs obtenues sur l'intégralité de nos essais)

Minimum détecté		Espèces		Maximum détecté
1000	<	HC imbrûlés totaux (ppmc)	<	2600
5	<	NO_X (ppm)	<	60
0,1	<	CO (%)	<	0,5
7	<	CO_2 (%)	<	11,8
2	<	O_2 (%)	<	4,5
70	<	Méthane (ppmv)	<	190
25	<	Acétylène (ppmv)	<	55
100	<	Éthylène (ppmv)	<	175
4,5	<	Éthane (ppmv)	<	7
16	<	Propène (ppmv)	<	34
4	<	1,3-Butadiène (ppmv)	<	10
3	<	1-Butène (ppmv)	<	7,5
4	<	Benzène (ppmv)	<	9
0	<	Autres HC C_1-C_9 (ppmv)	<	5
15	<	Formaldéhyde (ppmv)	<	70
4	<	Acétaldéhyde (ppmv)	<	26
3	<	2-Propenal (ppmv)	<	15
0,2	<	Acétone (ppmv)	<	3
0,8	<	Propanal (ppmv)	<	4,8
0,3	<	Crotonaldéhyde (ppmv)	<	3,6
0	<	Autres aldéhydes (ppmv)	<	3,1
65	<	Naphtalène (ppbv)	<	150
50	<	2-Méthyl-naphtalène (ppbv)	<	105
25	<	1-Méthyl-naphtalène (ppbv)	<	55
5	<	Acénaphtylène (ppbv)	<	20
4	<	Phénanthrène (ppbv)	<	18
0	<	Autres HAP (ppbv)	<	15

Annexe VI.2. Teneurs à l'admission

Tableau Annexe VI - 2 : Teneurs minimale et maximale de chacune des espèces détectées à l'admission, i.e. gaz brûlés mélangés avec les gaz frais (valeurs obtenues sur l'intégralité de nos essais)

Minimum détecté		Espèces		Maximum détecté
480	<	HC imbrûlés totaux (ppmc)	<	1400
2	<	NO_X (ppm)	<	25
0,03	<	CO (%)	<	0,36
1,8	<	CO_2 (%)	<	6
12,5	<	O_2 (%)	<	20
30	<	Méthane (ppmv)	<	112
5	<	Acétylène (ppmv)	<	34
45	<	Éthylène (ppmv)	<	112
0,3	<	Éthane	<	4
7	<	Propène	<	21
0,4	<	1,3-Butadiène	<	6
1,2	<	1-Butène	<	4,5
0,5	<	Benzène	<	5
0	<	Autres HC C_1-C_9 (ppmv)	<	1,7
3	<	Formaldéhyde (ppmv)	<	30
0,9	<	Acétaldéhyde (ppmv)	<	14
0,5	<	2-Propenal (ppmv)	<	8
0	<	Acétone (ppmv)	<	2
0,2	<	Propanal (ppmv)	<	2,2
0,05	<	Crotonaldéhyde (ppmv)	<	2,1
0	<	Autres aldéhydes (ppmv)	<	1,5
24	<	Naphtalène (ppbv)	<	65
14	<	2-Méthyl-naphtalène (ppbv)	<	56
8	<	1-Méthyl-naphtalène (ppbv)	<	30
2	<	Acénaphtylène (ppbv)	<	7
2	<	Phénanthrène (ppbv)	<	6
0	<	Autres HAP (ppbv)	<	6

Annexe VII. Publications et communications issues de ce travail de thèse

Annexe VII.1. Publications et brevets

A. Piperel, X. Montagne, P. Dagaut (2007) :
HCCI Engine Combustion Control using EGR: Gas Composition Evolution and Consequences on Combustion Processes, SAE paper 2007-24-0087

A. Piperel, X. Montagne, P. Hayrault (2007) :
Système de prélèvement de gaz d'échappement recirculés d'un moteur à combustion interne, en particulier de type Diesel, et procédé pour utiliser un tel système, Brevet français, dépôt n°0707394

A. Piperel, X. Montagne, P. Dagaut (2008) :
Trapping system for the recirculated gases at different locations of the Exhaust Gas Recirculation (EGR) pipe of an Homogeneous Charge Compression Ignition (HCCI) engine, Measurement Science and Technology, vol.19, 105104

A. Piperel, X. Montagne, P. Dagaut (2009) :
Impact of acetaldehyde and NO addition on the 1-octene oxidation under simulated HCCI conditions, Proceedings of the Combustion Institute, vol. 32, pp.2861-2868

J.M. Anderlohr, A. Piperel, A. Pires da Cruz, R. Bonaceur, F. Battin-Leclerc, P. Dagaut, X. Montagne (2009) :
Influence of EGR compounds on the oxidation of HCCI Diesel surrogate, Proceedings of the Combustion Institute, vol. 32, pp.2852-2859

Annexe VII.2. Conférences

A. Piperel, X. Montagne, P. Dagaut (2006) **:**
Évolution de la composition des gaz brûlés dans le circuit EGR d'un moteur HCCI.
Présentation orale à la Journée François Lacas du GFC (Saint-Denis La Plaine) – 7 décembre 2006

A. Piperel, X. Montagne, P. Dagaut (2007) **:**
*HCCI Engine Combustion Control using EGR: Gas Composition Evolution and Consequences on Combustion Processes***.**
Présentation orale au congrès SAENA (Naples – Italie) – 17 au 21 septembre 2007

A. Piperel, X. Montagne, P. Dagaut (2008) **:**
Impact of acetaldehyde and NO addition on the 1-octene oxidation under simulated HCCI conditions
Présentation orale au 32nd Symposium International on Combustion (Montréal – Canada) – 3 au 8 août 2008

J.M. Anderlohr, A. Piperel, A. Pires da Cruz, R. Bonaceur, F. Battin-Leclerc, P. Dagaut, X. Montagne (2008) **:**
Influence of EGR compounds on the oxidation of HCCI Diesel surrogate
Présentation orale, par J.M. Anderlohr, au 32nd Symposium International on Combustion (Montréal – Canada) – 3 au 8 août 2008

Annexe VII.3. Posters

A. Piperel, X. Montagne, P. Dagaut (2006) :
Influence de la recirculation de gaz brûlés sur une combustion homogène Diesel
Poster présenté au Colloque Sciences en Sologne (Orléans) – 31 mai 2006

A. Piperel, X. Montagne, P. Dagaut (2007) :
Évolution de la composition des gaz brûlés dans le circuit EGR d'un moteur HCCI
Poster présenté au Forum CIFRE (La Défense) – 20 mars 2007

A. Piperel, X. Montagne, P. Dagaut (2008) :
Caractérisation paramétrique de la réactivité de l'EGR en mode HCCI
Poster présenté à l'École Énergie et Recherche (Fréjus) – 10 au 14 mars 2008

Aurélie PIPEREL

Impact des propriétés des gaz d'échappement recyclés sur l'initiation et le déroulement de la combustion : caractérisation paramétrique de la réactivité de l'EGR

Du fait des nouvelles réglementations sur les émissions de polluants à l'échappement, de nouveaux procédés de combustion LTC (Low Temperature Combustion) tels que le HCCI (Homogeneous Charge Compression Ignition) ont vu le jour. En effet, en mode HCCI, peu de particules et peu d'oxydes d'azote sont émis, mais il est nécessaire de contrôler précisément l'initiation et le déroulement de la combustion : soit par des solutions technologiques novatrices, soit par une formulation de carburant appropriée, soit par des forts taux d'EGR (Exhaust Gas Recirculation) dont la composition et la réactivité peuvent varier, soit par la combinaison des différents éléments précédents. Ce sont la formulation du carburant, la réactivité de l'EGR ainsi que la variation de sa composition qui ont fait l'objet de cette thèse.

Afin de pouvoir connaître la composition de ces gaz recyclés ainsi que l'influence des paramètres du moteur sur cette composition, une étude sur banc moteur HCCI a été réalisée. Pour pouvoir ensuite étudier l'influence de l'ajout de certaines espèces composantes des gaz brûlés sur la combustion HCCI, deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés : un moteur HCCI et un réacteur auto-agité.

Cette thèse a ainsi pu mettre en évidence la composition des gaz brûlés en mode HCCI jusqu'alors méconnue, l'influence des paramètres du moteur ainsi que celle de la formulation du carburant sur cette composition, l'évolution de la composition au sein même du circuit de recirculation mais surtout l'importance de l'impact chimique de ces gaz recyclés sur l'initiation et le déroulement de la combustion HCCI.

Mots-clés : HCCI, EGR, banc moteur, réacteur auto-agité, composition des gaz brûlés, effet chimique, contrôle de la combustion, paramètres moteur, formulation de carburants

Impact of the properties of recycled exhaust gas on the combustion behaviour: characterisation and study of the EGR reactivity

Due to new standards on exhaust pollutant emissions, new low temperature combustion (LTC) processes as the HCCI mode (Homogeneous Charge Compression Ignition) are developed. Indeed, the HCCI mode has the potential to achieve near zero nitric oxide and near zero particulate emissions. Nevertheless, it is necessary to better control the ignition and combustion: via new technical solutions, via changes in fuel formulation, via high rates of EGR (Exhaust Gas Recirculation) whose composition and reactivity could change, or by the combination of these different points. The fuel formulation, the EGR gas reactivity and the variation of their composition are the key points of this thesis.

In order to measure the composition of these recycled gases and the influence of the engine parameters on it, a study with an HCCI engine was performed. To study the influence of the addition of some EGR compound species on the HCCI combustion, an HCCI engine bench and a jet-stirred reactor were used.

So, this thesis enables to emphasize the recycled gas composition in HCCI mode which was then unrecognized, the engine parameters influencing the gas composition but also the fuel formulation, the composition evolution in the EGR pipe but above all the chemical impact of these recycled gases on the ignition and the HCCI combustion.

Keywords: HCCI, EGR, engine bench, jet-stirred reactor, exhaust gas composition, chemical effect, combustion control, engine parameters, fuel formulation

CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

ICARE
1C, Av. de la Recherche Scientifique
45071 Orléans Cedex 2

IFP
1&4, Av. du Bois Préau
92852 Rueil-Malmaison

Innovation Energie Environnement